АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

21538—24677

*

№ 8 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

21

де
А
21

21

По
21

21

43
21

21

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 21538—24677 № 8 25 апреля 1956 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

21538. К 135-летию со дня рождения Фридриха Энгельса, основоположника научного коммунизма. О философии одного естествоиспытателя-идеалиста. Замечания к работам Альвина Митташа. Лей (Zum 135. Geburtstag von Friedrich Engels, dem Mitbegründer des wissenschaftlichen Kommunismus. Zur Philosophie eines idealistischen Naturwissenschaftlers. Bemerkungen zu Arbeiten Alwin Mittaschs. Ley Hermann), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1954—1955, 4, № 5, 829—846 (нем.)

Подробная критика философских высказываний, содержащихся в трудах немецкого физико-химика А. Митташа. Д. Т.

21539. Принцип гомологии в химии. Гомология органической химии; гомология неорганической химии. Бедряг (Principiul de omologie in chimie. Omologia chimiei organice; omologia ch. anorganice. Bedreag C. G.), Studii şi cercetări ştiint, 1954, 5, № 1—2, 215—220 (рум.; рез. русс., франц.)

21540. Основные проблемы, связанные с развитием химии и химической технологии. Свентославский (Podstawowe problemy związane z rozwojem chemii i technologii chemicznej. Świętosławski Wojciech), Nauka polska, 1955, 3, № 1, 29—36 (польск.)

Расширенный текст выступления на общем собрании Польской АН (январь 1955 г.). Д. Т.

21541. Проблемы кадров для нашей химической промышленности [Югославия]. Герл, Кончар-Джюрджевич (Problemi kadrova naše hemiske industrije. Gerl Frederik, Končar-Durdević Slobodan), Tehnika, 1955, 10, № 12, 1781—1785 (серб.)

21542. К истории фармацевтической промышленности и аптечного дела в Тюрингии. Кюнерт (Zur Geschichte der Heilmittelindustrie und des Apothekenwesens in Thüringen. Kühnert Herbert), Pharmazie, 1955, Beiheft № 2, 53—76 (нем.)

Материалы, относящиеся к XVI—XVII в. Библ. 43 назв. Д. Т.

21543. Из истории развития отечественной спичечной промышленности. Нечуятов П. Я., Деревоперерабат. и лесохим. пром-сть, 1953, № 11, 16—19; 1954, № 12, 19—20

Начало см. РЖХим, 1953, 4210. Б. Б.

21544. К истории создания теории химического строения великим русским ученым А. М. Бутлеровым. Стрелков И. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, № 2, 3—26

Рассматривается творческий путь Бутлерова, приведший его к созданию теории хим. строения. Библ. 16 назв. Д. Т.

21545. Краткий очерк учения Д. И. Менделеева о растворах. Сторонкин А. В., Добротин Р. Б., Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 2, 157—171

Обзор процесса развития и анализ научного значения. Библ. трудов Менделеева по р-рам (35 назв.) и список использованных архивных материалов (11 назв.). Д. Т.

21546. Из истории отечественной химии. О критике А. Л. Потылицыным принципа наибольшей работы. Розен Б. Я., Ж. физ. химии, 1954, 28, № 10, 1854—1858

А. Л. Потылицын (1845—1905) — крупный химик, ученик и сотрудник Д. И. Менделеева; приведен обзор его работ, связанных с изучением пределов применимости «принципа наибольшей работы» Бертло. Библ. 27 назв. Д. Т.

21547. Работы русских исследователей в области синтеза минералов в дореволюционный период. Островский И. А. В сб.: Очерки по истории геол. знаний. Вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 183—195

Исторический обзор. Библ. 72 назв. Приведены портреты К. Д. Хрущова (1852—1912) и П. И. Лебедева (1885—1948). Д. Т.

21548. Развитие фармакологии и смежных наук в Народной Польше. Буковецкий (Rozwój farmacji i nauk pokrewnych w Polsce Ludowej. Bukowiecki Henryk), Farmacja polska, 1954, 10, № 2, 33—37 (польск.)

Обсуждаются тематика работ и достижения кафедр фармакологич. факультетов высших учебных заведений и фармацевтич. ин-тов. Подчеркивается связь теории с практикой. W. Tuszko

21549. Вильям Грегор и открытие титана. Расселл (The Rev. William Gregor (1761—1817), discoverer of titanium. Russell Arthur), Mineral. Mag., 1955, 30, № 229, 617—624 (англ.)

Сведения из жизни и научной деятельности В. Грегора, открывшего в 1791 г. титан в минерале менаканите. Приведен перечень трудов, 14 назв. Библ. 12 назв. Д. Т.

21550. Т. Гроттус и его теория электролиза. Соловьев Ю. И., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 11, 2097—2104
К 150-летию первой теории электролиза. Краткая биография (с портретом) Т. Гроттуса (1785—1822); обзор его исследований и высказываний, касающихся электролиза. Д. Т.

21551. Памяти Н. Н. Зинина — основателя русской школы химиков-органиков. Данилов С. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 13, 2353—2374
К 75-летию со дня смерти. Краткий очерк жизни и деятельности, обзор теоретич. высказываний и экспериментальных работ. Библ. 96 назв. Д. Т.

21552. В. И. Вернадский как минералог и его школа в Московском университете. Шубникова О. М. В сб.: Очерки по истории геол. знаний. Вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 130—162
Обзор деятельности В. И. Вернадского (1863—1945) в Московском ун-те (1890—1911), очерк его научного вклада в минералогию. Приведены портрет (1895 г.) и групповой фотоснимок (1911 г.). В приложении — библ. трудов по минералогии, 41 назв. Д. Т.

21553. А. Я. Данилевский как фармаколог. Вальдман А. В., Фармакол. и токсикология, 1955, 18, № 3, 56—60
К 30-летию со дня смерти. См. также РЖХим, 1956, 18364, 18365. Д. Т.

21554. Вильям Хиггинс. Партингтон (William Higgins, chemist. Partington J. R.), Nature, 1955, 176, № 4470, 8—9 (англ.)
Биографические сведения об ирландском химике В. Хиггинсе (1763—1825), авторе критич. труда о флогистонной теории и труда по атомистич. теории. Рассматриваются его взгляды по теоретич. вопросам, отмечены работы в области практич. химии. Д. Т.

21555. Мита Петрович, выдающийся писатель, педагог и ученый — наш заслуженный химик. Кунц (Мита Петровић, истакнути књижевни, педагошки и научни радник — наш заслужни хемичар. Кунц Виктор), Гласник Хем. друштва, 1955, 20, № 6, 405—415 (серб.; рез. нем.)
Биографические сведения и обзор трудов М. Петровича (1848—1891), профессора сербской учительской школы в Сомборе, члена Сербской АН. Д. Т.

21556. К 20-летию со дня смерти Марии Склодовской-Кюри. Дембовский (W 20-leciu śmierci Marii Skłodowskiej-Curie. Dembowski Jan), Nauka polska, 1954, 2, № 4, 3—7 (польск.)
См. РЖХим, 1956, 29. Z. R. Grabowski

21557. Мария Склодовская-Кюри. Земецкий (Maria Curie-Skłodowska. Ziemecki Stanisław), Życie Szkoły Wyższej, 1954, 2, № 11, 115—120 (польск.)
См. РЖХим, 1956, 33. Z. R. Grabowski

21558. Жизнь и труды Марии Склодовской-Кюри. Жолио-Кюри (Życie i dzieło Marii Skłodowskiej-Curie. Joliot-Curie Irena), Nauka polska, 1954, 2, № 4, 9—24 (польск.)
См. РЖХим, 1955, 30905; 1956, 30. Z. R. Grabowski

21559. Значение открытий Марии Склодовской-Кюри. Неводничанский (Znaczenie odkryć Marii Skłodowskiej-Curie. Niewodniczański Henryk), Nauka polska, 1954, 2, № 4, 39—49 (польск.)
Рассматривается значение работ М. Склодовской-Кюри для возникновения и развития физики атомного ядра. Z. R. Grabowski

21560. Карл Манних. Бёме (Carl Mannich. Böhme Horst), Chem. Ber., 1955, 88, № 5, I—XXVI (нем.)
Краткая биография К. Манниха (1877—1947), открывшего р-цию, носящую его имя, и подробный обзор его научных трудов в области органич. и фармацевтич. химии. Перечень опубликованных работ, 155 назв. Д. Т.

21561. Памяти академика Владимира Михайловича Родионова. Алексеева Е. Н., Сообщ. о научн. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1954, № 4, 1—4
См. также РЖХим, 1955, 39438, 39439.

21562. Памяти профессора Яна Ванки. Юречек (In memoriam prof. dr ing. Jana Wanky. Jureček M.), Chem. listy, 1953, 47, № 12, 1737—1738 (чеш.)
Некролог проф. Я. Ванки (1909—1953), специалиста в области хим. и физ.-хим. методов анализа. Приведен перечень трудов. З. Б.

21563. Валерий Томчинский. Некролог.— (Odszedł od nas zasłużony senior technologii cementownictwa.—), Cement. Wapno. Gips, 1954, 10, № 12, Biul. Inst. przem. szkła i ceramiki, 4 (польск.)
В. Томчинский — старейший специалист польской цементной пром-сти. И. Р.

21564. А. И. Корелин.—, Теплоэнергетика, 1955, № 2, 64
Некролог А. И. Корелина (1896—1955), видного специалиста в области исследования топлив СССР. Д. Т.

21565. Пятидесятилетие научной деятельности профессора Войцеха Свентославского. Кемуля (Pięćdziesięciolecie działalności naukowej profesora dra Wojciecha Świętosławskiego. Kemula Wiktor), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 151—164 (польск.; рез. англ.)
Обзор работ действ. члена Польской АН В. Свентославского за 1938—1954 гг. Приведены списки его научных публикаций (99) и патентов (27) за указанные годы, а также перечень работ (69), выполненных под его руководством в 1949—1955 гг. О предшествующем периоде см. Roczn. chem., 1938, 18, 289 и Przem. chem., 1938, 22, 251. Д. Т.

21566. 60-летие Рейнхарда Мекке. Карагунис (Reinhard Mecke 60 Jahre. Karagounis Georg), Phys. Bl., 1955, 11, № 7, 321 (нем.)
Р. Мекке, профессор физич. химии Фрейбургского ун-та, известен своими исследованиями в области полосатых спектров и ИК-спектроскопии. Д. Т.

21567. Жизнь и деятельность академика Г. Спаку. Николеску, Пиртя (Viaţa şi opera acad. prof. Gh. Spacu. Nicolescu I. V., Pirtea Th.), Rev. chim., 1955, 6, № 11, 569—577 (рум.)
Некролог Г. Спаку (1883—1955) — видного румынского ученого в области неорганич. химии. Д. Т.

21568. Присуждение Г. Ф. Марку медали Гюстава Трасенстера [за 1955 г.]. — (M. H. F. Mark. Médaille Gustave Trasenster.—), Rev. univers. mines, 1955, 11, № 6, 201—203 (франц.)
Краткий очерк научной и педагогич. деятельности физико-химика проф. Г. Марка (род. 1895 г.), известного исследователя в области макромолекулярной химии, директора Исследовательского ин-та по высокополимерам при Политехнич. ин-те в Бруклине. Д. Т.

21569. Присуждение палладиевой медали Ю. Р. Эвансу.— (Palladium Medal award to U. R. Evans.—), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 8, 1930 (англ.)
Палладиевая медаль американского Электрохимического о-ва за 1955 г. присуждена Ю. Р. Эвансу (Кембридж, Англия), известному ученому в области коррозии металлов и антикоррозионной защиты. Д. Т.

21570. Деятельность Научно-исследовательского центра промышленной химии [Милан] в 1954 г. Натта (Centro di studio per la chimica industriale. Attività svolta durante l'anno 1954. Natta Giulio), Ricerca scient., 1955, 25, № 9, 2551—2557 (итал.; рез. англ., нем., франц.)
Перечень и характеристика проводимых работ, сведения об участии сотрудников в итальянских и

зарубежных научных конференциях, список публикаций (61 назв.). Д. Т.

21571. История Австралийского химического института. **Лейтон** (A history of the Australian Chemical Institute, 1914—1932. Leighton A. E.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1954, **21**, № 6, 127—134; № 7, 145—154; № 8, 167—184 (англ.)

Очерк истории возникновения и развития общеавстралийской общественной организации химиков с 1914 до 1932 г. И. Р.

21572. Манчестерское литературное и философское общество. **Бриндли** (The Manchester Literary and Philosophical Society. Brindley W. H.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, February, 62—69 (англ.)

Очерк истории о-ва (основано в 1781 г.); активными участниками его были многие выдающиеся ученые — Дальтон, Джоуль, Роско и др. В. А.

21573. О порядке возмещения студентами издержек по лабораторному практикуму. **Николсон** (Policies on chemistry department fees. Nicholson Douglas G.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 4, 192 (англ.)

Данные о практике, принятой в 160 вузах США.

21574. Вопросы по химии на вступительных экзаменах в университетах. **Имото, Ода, Сасаки, Цутида** (大學入試化學問題合評. 井本稔，小田良平，佐々木申二，樋田龍太郎)，化學, Кагаку, Chemistry, 1955, **10**, № 6, 39—45 (япон.)

Приведены материалы Токийского ун-та и Токийского промышленного ин-та. См. также РЖХим, 1956, 18385.

21575. Вопросы политехнического образования в процессе преподавания химии. **Шаповаленко С. Г.** (Zagadnienie kształcenia politechnicznego w procesie nauczania chemii. Szapowalenko S. G.), Chem. szkole, 1955, **1**, № 2, 85—93 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1953, 1320. Д. Т.

21576. Формирование понятий «грамм-атом» и «грамм-молекула» [в средней школе]. **Гончаров А. Ф.**, Сб. тр. Ставроп. гос. пед. ин-та, 1955, № 9, 243—256

Методическая статья. Д. Т.

21577. Основы теории электролитической диссоциации в курсе химии средней школы. **Гончаров А. Ф.**, Сб. тр. Ставроп. гос. пед. ин-та, 1955, № 9, 257—276

План изучения темы, содержание и методика проведения 10 уроков. Д. Т.

21578. Относительные доли различных элементов в радиоактивности Земли. **Азимов** (The relative contributions of various elements to the earth's radioactivity. Asimov Isaac), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 1, 24—25 (англ.)

Приведены данные, которые рекомендуется использовать при преподавании химии. Д. Т.

21579. Количественная модель кинетической теории. **Бинейд** (Quantitative kinetic theory model. Benade A. H.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 5, 281—285 (англ.)

Описана установка, на которой можно демонстрировать количественные следствия из законов идеального газа, моделировать испарение и термоионную эмиссию, а также экспериментально показать зависимость броуновского движения от т-ры. Газовые частицы представлены стеклянными шариками (~3 *мм*) в прозрачном (пластмасса) цилиндре (45×760 *мм*) с поршнем; на дне цилиндра — пропеллер, вращающийся от электромотора. А. Л

21580. К выходу в свет XXV тома «Известий Сектора физико-химического анализа». **Погодин С. А.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1954, 25, 17—18

К 35-летию со дня основания журнала (т. т. I—VII выходили под названием «Известия Ин-та физ.-хим. анализа»). Д. Т.

21581 К. Избранные труды. **Марковников В. В.** Ред. А. Ф. Платэ, Г. В. Быков. М., Изд-во АН СССР, 1955, 927 стр., с илл., 35 руб. Библиогр. трудов В. В. Марковникова, стр. 835—891

21582 К. М. В. Ломоносов. **Кудрявцев Б. Б.**, М., Учпедгиз, 1955, 128 стр. с илл., 1 р. 55 к.

21583 К. Веселящий газ и безопасная лампа. **Вильямс-Эллис, Купер-Уиллис** (Laughing gas and safety lamp. Williams-Ellis Amabel Strachey, Cooper-Willis E. S. Abelard-Schuman, 1954, 182 p., 2.50 doll.) (англ.)

О жизни и деятельности Г. Дэви. Д. Т.

21584 К. Химия. Учебник для VII класса. **Кирюшкин Д. М.** (Vegytan. Tankönyv a középiskolák 7. osztálya számára. Kirjuskin D. M. [Oroszból ford.]. Київ — Ужгород, «Радянська школа», 1955, 131 old., 1 r. 45 k.) (венг.)

21585 К. Химия для VIII класса народной 8-летней школы и IV класса гимназии. **Крайчинович, Пуцич** (Kemija za VIII. razred narodne osmogodišnje škole i IV. razred gimnazije. Sast. Krajčinović Matija, Pucić Anastazije. Zagreb, «Skolska knjiga», 1955, 187 str., il.) (хорв.)

21586 К. Упражнения по общей химии. **Шишокин В. П.** Л., Ленингр. политехн. ин-т, 1955, 56 стр., беспл.

21587 К. Основы химии для электровакуумной техники. **Горачек** (Základy chemie pro elektrovakuovou techniku. Horáček Vojtěch. Praha, SNTL, 222 s., il., 9,10 Kčs) (чеш.)

Учебник для студентов электротехнических факультетов высших учебных заведений. Д. Т.

См. также: Общие вопр. 22148, 22804; 7310Бх, 7311Бх. Хим. связь 21730, 21731. Новый изотоп 21896. Вопр. классиф., номенкл., терминол. 23094, 23203, 23586, 23837. Стандартизация 22903, 24503. Орг-ция н.-и. работ 24132. История 22074, 22180, 22948, 23830, 24559. Институты 24015, 24132, 24133, 24137, 24289, 24644. Ассоциации 23837, 24133, 24433. Конференции 21605, 22898; 7305—7308Бх. Вопр. преподавания 21950, 22891. Уч. лит-ра: по хим. дисц. 22239, 22672—22675, 22677—22680; 7414Бх; по технол. дисц. 22902, 22904, 22924, 24498, 24581, 24676.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

21588. Статистическая интерпретация квантовой механики. **Борн** (L'interprétation statistique de la mécanique quantique (Conférence Nobel, 1954). Born Max), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 10, 737—743 (франц.); Science, 1955, **122**, № 3172, 675—679 (англ.)

Речь при вручении Нобелевской премии. А. Н.

21589. Определение атомного веса кремния по результатам физических измерений кварца. **Фронцел, Херлбут** (Determination of the atomic weight of silicon by physical measurements on quartz. Fron-

del Clifford, Hurlbut C. S., Jr), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1215—1219 (англ.)

Атомный вес Si определен по результатам измерений плотности (*d*) и объема элементарной ячейки (*V*) чистого бесцветного кристалла природного кварца (I). Использованный I содержал (в вес.%): 0,0005 Li_2O; 0,0004 Na_2O; 0,0002 K_2O; 0,0008 Al_2O_3; 0,0000 Fe_2O_3; 0,0001 TiO_2 и 0,00002 MnO_2. Значение *d* I при 25° с точностью до $\pm 0{,}0001$ найдено равным 2,64847. Параметры решетки I, найденные рентгенографически (дебаеграммы), равны: *a* $4{,}90360 \pm 0{,}0001$ и *c* $5{,}39417 \pm \pm 0{,}0001$ kX при 25°. Из значений *d* и *V* вычислен атомный вес Si; найдено значение $28{,}095 \pm 0{,}005$. Н. П.

21590. Определение эквивалентного и молекулярного весов методом потенциометрического микротитрования в неводных растворителях. Брокман, Мейер (Äquivalent- und Molekulargewichts-Bestimmungen durch potentiometrische Mikrotitration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Brockmann Hans, Meyer Ernst), Chem. Ber., 1953, **86**, № 12, 1514—1523 (нем.)

Метод дифференциального потенциометрич. титрования можно использовать для определения мол. веса в-в, содержащих не менее 2 кислых или основных групп, каждой из которых отвечает скачок потенциала на кривой титрования. Чтобы свести к минимуму мешающее влияние CO_2 воздуха, 2—10 *мг* анализируемого в-ва растворяют в 3 *мл* неводного р-рителя, напр. этилендиамина. При титровании р-ров в лед. CH_3COOH в качестве индикаторного используют Sb-электрод (Э). Для титрования р-ров в этилендиамине или в смеси C_6H_6 с CH_3OH этот Э непригоден; в этих случаях в качестве индикаторного используют Э из полированной Pt, который, по предположению авторов, ведет себя как кислородный Э. Э сравнения также делают из Pt. Ввиду поляризуемости Э титрование проводят почти без тока: между отсчетами через систему проходит $\sim 10^{-10}a$. Описываемый метод имеет значение для определения мол. веса таких в-в, к которым, вследствие малой растворимости или ассоциации, физ. методы неприменимы. Н. П.

21591. Вычисление средних значений массовых чисел и порядковых номеров смесей и соединений. Тельес-Пласенсия (Calcul de la masse atomique et du nombre atomique moyens des mélanges et des combinaisons. Tellez-Plasencia H.), Ann. phys., 1955, **10**, mai-juin, 479—480 (франц.)

Приведены простые ф-лы для вычисления средних арифметич. значений массовых чисел $\overline{A}$ и порядковых номеров $\overline{Z}$ смесей и соединений. Найденные по ф-лам значения $\overline{A}$ и $\overline{Z}$ воздуха равны соответственно 14,5512 и 7,2048; для CH_4 3,2084 и 2,0000. Н. П.

21592. Нахождение истинного коэффициента диффузии из измерений диффузии вещества. Перенесение на термокинетику. Вернотт (Comment, de mesures de diffusion de la matière, déduire la diffusivité vraie. Transposition à la thermocinétique. Vernotte Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 26, 2522—2524 (франц.)

Предложен способ исключения концентрационных эффектов при измерениях одномерной диффузии. Если в обычном ур-нии $\partial / \partial x (D \partial \gamma / \partial x) = \partial \gamma / \partial t$, где γ — конц-ия диффундирующего в-ва в точке *x*, *t* — время, а коэфф. *D* зависит от γ, произвести замену переменных $x \to x / t^{1/2} = u$, то окажется, что $d / du [D(\gamma) \times d\gamma / du] = -(u/2) d\gamma / du$. Интегрирование этого ур-ния от $u = U$ до ∞ дает $-2 [D(\gamma) d\gamma / du]_U = \gamma U + \int_U^\infty \gamma du$, поскольку $d\gamma / du$ и $u\gamma$ при $u = \infty$ равны нулю. Но для изменения *u* от *U* до ∞ достаточно при фиксированном $t = \theta$ пройти значения *x* от $X = U / \theta^{1/2}$ до ∞, после чего предыдущая ф-ла перепишется в явном виде: $D(\gamma_X) = (2\theta)^{-1} (-d\gamma / dx)_X^{-1} \times \times \left[X\gamma + \int_X^\infty \gamma dx\right]$. Таким образом, достаточно получить диффузионную диаграмму $\gamma(x)$ для одного $t = \theta$ и произвести графич. интегрирование $\int \gamma dx$. Изменяя *X*, определяют *D* для соответствующих γ_X вплоть до $\gamma = 0$, что дает истинный коэфф. диффузии. Этот результат может быть перенесен на измерения теплопроводности. С. Ф.

21593. Актуальные проблемы применения ультразвука в химии. (I), (II). Корлэцяну (Probleme actuale in domeniul folosirii energiei ultrasonore in chimie. (I), (II). Corlățeanu Elena), Rev. chim., 1955, **6**, № 9, 476—482; № 10, 528—536 (рум.; рез. русс.) Обзор. Библ. 60 назв. В. Ш.

21594 К. Основные принципы физической химии. Ваккад (Basic principles of physical chemistry. al-Wakkad Salah al-Dine Said, Renaissance bookshop, 100 pias) (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

21595. Об обосновании коллективной модели ядра. Толхук (On the foundation of the collective model of the nucleus. Tolhoek H. A.), Physica, 1955, **21**, № 1, 1—21 (англ.)

Рассмотрены предположения, на основании которых введена коллективная модель ядра О. Бора. Применяя вариационный метод, можно установить связь между гамильтонианом движения поверхности внутренней части ядра и гамильтонианом, действующим на индивидуальные координаты. В работе применяется использованный ранее О. Бором и Бомом и Пайнсом метод коллективных координат. Г. С.

21596. Излучение ядер отдачи Cu^{62}, получаемых в реакции $Cu^{63}(\gamma, n)$ Cu^{62}. Приготовление Cu^{62} без носителя. Сю, Поли (Étude du recul de ^{62}Cu obtenu par la réaction $^{63}Cu(\gamma, n)^{62}Cu$. Application à la préparation de ^{62}Cu sans entraîneur. Süe Pierre, Pauly Jules), C. r. Acad sci., 1955, **241**, № 2, 197—199 (франц.)

Cu^{62} получался облучением тормозным излучением с $E_{макс}$ 23 *Мэв* мелко диспергированной меди или ее соли, смешиваемых с каким-либо другим порошкообразным в-вом (напр., $CaCO_3$). Последнее служит для сбора ядер отдачи; Cu^{62} может быть извлечен из него без носителя. В случае порошка $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ средний пробег ядер отдачи составляет 0,26 μ (53 *мкг/см*²); для диспергированной меди эта величина составляет 0,06 μ (59*мкг/см*²). Связь между выходом активных ядер из зерен, радиусом зерен и средним пробегом ядер дана в предыдущих работах автора (РЖФиз, 1956, 6426). Б. Г.

21597. Смесь конфигураций и квадрупольный момент нечетного ядра. Хори, Арима (Configuration mixing and quadrupole moments of odd nuclei. Horie Hisashi, Arima Akito), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 778—785 (англ.)

Квадрупольные моменты нечетного ядра вычислены с точки зрения смеси конфигураций. Показано, что квадрупольные моменты ядра с нечетным числом нейтронов связаны с возбуждением протонов. Примеси возбужденных конфигураций к основной малы и квадратами коэфф. примеси в ф-ле для полной волновой функции $\Psi(j,m) = \Psi_0 \ (j, \ m) + \sum_n \alpha_n \Psi_n \ (j, \ m)$ можно пренебречь. Коэфф. α выражаются в терминах недиагональных коэфф. Квадрупольные моменты ядра с не-

четным числом протонов содержат квадрупольные моменты основной конфигурации. Полученные результаты хорошо согласуются с эксперим. данными. Исключение составляют ядра с большим квадрупольным моментом. Г. С.

21598. **Вычисление с помощью промежуточного взаимодействия в единой ядерной модели.** Чаудхури (Intermediate coupling calculations in the unified nuclear model. Choudhury D. C.), Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1954, 28, № 4, 1—15 (англ.)

21599. **Масс-дефект легких ядер, обладающих одинаковым изотопическим числом, и ядерные оболочки.** Корсунский М. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1955, 5, 83—89

Периодичности в структуре ядер, связанные с заполнением ядерных оболочек для случая легких ядер, можно вывести из вида кривых масс-дефекта для ядер с одинаковым изотопич. числом. Число изломов в кривых масс-дефекта позволяет определить число частиц, заполняющих различные ядерные оболочки и отдельные уровни. Изломы появляются, когда число одинаковых нуклонов в ядре равно одному из магич. чисел: 8, 20, 28. Из наличия резких изломов при $Z = 14, 28$, по мнению автора, следует, что протонные уровни $3d_{3/2}$ и $2s_{1/2}$ ближе к $4f_{7/2}$, чем к $3d_{5/2}$, и, следовательно, $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, $2s_{1/2}$ принадлежат к разным оболочкам. Величина расщепления $j = l \pm 1/2$, вызванного связью (s, l), больше у протонных уровней, чем нейтронных. Г. С.

21600. **Энергии связи протонов и нейтронов в тяжелых элементах и массы тяжелых элементов.** Хёйзенга, Магнуссон (Masses, neutron and proton binding energies of the heavy elements. Huizenga J. R., Magnusson L. B.), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts, 1953, ANL-5158, 1—17 (англ.)

Проведено вычисление энергий связи нейтронов и протонов в тяжелых элементах в предположении, что энергии связи нейтронов в Pb^{209}, Pb^{208} и Pb^{207} равны соответственно 3,87; 7,38 и 6,72 *Мэв*. Массы тяжелых элементов вычисляются из р-ций. Г. С.

21601. **Ядерные реакции при облучении нейтронами большой энергии и оптическая модель ядра.** Гомис, Лейти-Лопис (High energy neutron reactions and the nuclear optical model. Gomes L. C., Leite Lopes J.), Nuovo cimento, 1955, 1, № 5, 792—799 (англ.; резюме итал.)

Рассчитаны полное сечение и сечение р-ции в борновском приближении, полагая, что потенциал ядерных сил описывается выражением $(U_0 + iU_1)\Phi(r)$, где $\Phi(r) = -1$ для $r < R$, 0 для $r > R$ Результаты сравниваются с эксперим. данными по ядерным р-циям при облучении нейтронами большой энергии. Полученные из сравнения U_0 и U_1 зависят от энергии падающих нейтронов, однако они приводят к угловому распределению рассеянных нейтронов, не соответствующему эксперим. данным. В. В.

21602. **Статистическая теория атомного ядра. Часть III.** Гомбаш, Магори, Молнар, Сабо (Die statistische Theorie des Atomkerns. III. Teil. Gombás P., Mágori E., Molnár B., Szabó É.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1955, 4, № 3, 267—272 (нем.; рез. русс.)

В настоящей работе были исследованы следующие формы взаимодействия между нуклонами

$$J_2 = -\varepsilon e^{-|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|/r_0}, \quad J_3 = -\varepsilon e^{-(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|/r_0)^2}.$$

Вычисления велись с помощью метода Рица, причем были рассмотрены ядра с A, равным 16, 80 и 200. В результате проделанных расчетов авторы пришли к следующим заключениям. Обнаружено хорошее согласие вычисленных значений энергии ядер с эксперим. данными в случае взаимодействий J_2 и J_3 (лучшее, чем для потенциала Юкава). В случае тяжелых ядер оба взаимодействия приводят к одинаковой величине для энергии, тогда как для легких ядер взаимодействие J_2 предпочтительнее. Взаимодействие J_3 и, особенно, J_2 дает лучшие по сравнению с потенциалом Юкава результаты при определении энергетически наиболее выгодно Z при данном A (Z — заряд, а A — массовое число ядра). Для распределения нуклонов в ядре взаимодействия J_2 и J_3 дают существенно другие результаты, чем потенциал Юкава. В случае легких ядер распределение оказывается гауссовым. Но в случае промежуточных ядер появляется область постоянной плотности и, наконец, в случае тяжелых ядер плотность нуклонов оказывается максим. по краям ядра. Это связано с тем, что потенциалы J_2 и J_3 в меньшей степени компенсируют кулоновское отталкивание протонов, чем потенциал Юкава. Части I, II см. Gombás P. Acta phys. hung., 1952, 1, 329; 2, 223). А. Б.

21603. **Расчет основного состояния мезоатома.** Суфчинский (Numerical determination of the ground state of the mesonic atom. Suffczyński Maciej), Acta phys. polon., 1955, 14, № 3, 257—261 (англ.)

Рассчитаны энергетич. уровни μ-мезоатома для случая экспотенциального распределения заряда внутри ядра, выбранного в виде: $\rho(r) = [Ze/(2a^3)]\exp(-r/a)$, где a — параметр распределения. Радиальные ур-ния Дирака приводятся к простому виду спец. заменой переменных. Граничные условия выбираются в виде: $x\psi_1 = 0$, $x\psi_2 = 0$. Радиальные ур-ния интегрируются методом «от точки к точке» для нескольких пробных функций. Основное состояние Pb для трех значений a (1,865; 1,744; 1,696)$\cdot 10^{-13}$ *см* равно соответственно (в *Мэв*): $-10{,}260 < E < -10{,}255$; $-10{,}609 < E' < -10{,}602$; $-10{,}757 < E' < -10{,}750$. Масса μ-мезона считается равной 207. Г. С.

21604. **Таблица ядерных моментов.** Уолшли (A table of nuclear moment data. Walchli Harold E. (Ed.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, ORNL-1469, Suppl. 1, 138 p.) (англ.)

21605. **Международная конференция по роли электронной оболочки в радиоактивных явлениях. Введение.** — (Colloque international sur le rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs. Préambule. —), J. phys. et radium, 1955, 16, № 7, 497—498 (франц.)

Отмечаются следующие выводы: 1) теория электронного захвата пренебрегает существенным физ. явлением — корреляцией, которая существует между положениями электронов; возможно, что расхождение между опытными и теоретич. значениями отношений K/L связано с игнорированием этого обстоятельства, 2) возбуждение светом атомов с радиоактивными ядрами, возможно, явится новым эффективным средством для изменения значения периода распада этих ядер, 3) важно исследование двойного β-распада. Открытие испускания моноэнергичных позитронов дало бы существенные сведения о свойствах нейтрино. И. Л.

21606. **О вероятностном законе радиоактивного распада.** Яноши (A radioaktiv bomlás valószínűségi törvényéről. Jánossy Lajos), Fiz. szemle, 1954, 4, № 5, 131—137 (венг.)

Приведен общий вывод закона радиоактивного распада. Р. Ф.

21607. **Влияние экранирования атомными электронами кулоновского поля ядра на форму запрещенных β-спектров.** Гуд (Effect of atomic electron screening

on the shape of forbidden beta spectra. G o o d R. H., J r), Phys. Rev., 1954, **94**, № 4, 931—933 (англ.)

Приближенно вычисляется влияние экранирования на форму разрешенных и запрещенных β-спектров. Экранирующее поле находится с помощью модели Томаса — Ферми. Волновая функция излучаемой β-частицы вычисляется в ВКБ приближении методом, развитым автором ранее (РЖФиз, 1954, 3412). Приведены радиальные волновые функции излучаемых β-частиц в экранированном кулоновом поле ядра. Результаты автора для разрешенных β-спектров находятся в согласии с вычислениями, опубликованными ранее (Rose M. E., Phys. Rev., 1936, **49**, 727; Longmire C., Brown H., Phys. Rev., 1949, **75**, 264, 1102). В случае запрещенных β-спектров приводится простое правило для нахождения поправок, обусловленных эффектом экранирования. Приведенное правило справедливо для любого варианта теории β-распада. Р. Ф.

21608. **Исследование энергии перестройки электронной оболочки в явлениях β- и α-радиоактивности. Б е н у а - Г ё т а л ь** (Etude de l'énergie de réorganisation du cortège électronique dans les phénomènes de radioactivité β et α. B e n o i s t - G u e u t a l P., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 595—599 (франц.; рез. англ.)

Учет влияния перестройки электронной оболочки при радиоактивном распаде приводит к следующим условиям энергетической возможности распада: $W_0 \geqslant \mu_0 c^2 + m_0 c^2 - \Delta E(Z)$ для β^--распада, $W_0 \geqslant \mu_0 c^2 + m_0 c^2 + \Delta E(Z-1)$ для β^+-распада и $W_0 \geqslant m_\alpha c^2 + \Delta E(Z-2) + \Delta E(Z-1)$ для α-распада, где W_0 — разность масс начального и конечного ядер, m_0 и μ_0 — массы покоя электрона и нейтрино, а $\Delta E(Z)$ — положительная величина, равная разности энергий связи электронов в атомах с зарядом $Z+1$ и Z. Из уравнений следует, что учет электронной оболочки увеличивает возможность β^--распада и затрудняет испускание положительных частиц. Можно представить существование ядер, которые, будучи лишены электронной оболочки, стабильные по отношению к β^--распаду, неустойчивы в отношении β^--распада при наличии электронной оболочки. Вероятность испускания α-частицы с энергией E_α дается обычной зависимостью $\lambda(E')$, где $E' = E_\alpha + E_R + \Delta E(Z-1) + \Delta E(Z-2)$, где E_R — энергия отдачи ядра после испускания α-частицы. Влияние электронной оболочки на форму β-спектров сказывается в том, что из-за экранирования уменьшается число испускаемых медленных электронов при β^--распаде и увеличивается число испускаемых медленных позитронов при β^+-распаде. Однако в результате внутренней ионизации и внутреннего тормозного излучения число медленных электронов в спектре увеличивается, и эти эффекты могут компенсировать уменьшение числа медленных электронов, испускаемых при β^--распаде. И. П.

21609. **Влияние внеядерного поля на угловую корреляцию ядерного излучения. С т е ф ф е н** (Extranuclear effects on angular correlations of nuclear radiations. S t e f f e n R o l f M.), Advances Phys., 1955, **4**, № 15, 293—362 (англ.)

Обзор Библ. 104 назв. Р. Ф.

21610. **Внутренняя конверсия; сравнение некоторых экспериментальных и теоретических результатов. Т е й а к** (La conversion interne: comparaison de quelques résultats expérimentaux et théoriques. T e i l l a c J.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 524—530 (франц.; резюме англ.)

В ряде случаев знание значений коэфф. конверсии на K-оболочке α_K недостаточно для определения мультипольности и характера излучения. В этих случаях желательно определение значений α_L или отношений α_K/α_L. В ряде случаев определение отношений $\alpha_{L_I}/\alpha_{L_{II}}$, $\alpha_{L_I}/\alpha_{L_{III}}$, $\alpha_{L_{II}}/\alpha_{L_{III}}$ более удобно, чем непосредственное измерение значений α_{L_I}, $\alpha_{L_{II}}$ и $\alpha_{L_{III}}$. Приведены графики значений отношений для энергий переходов < 500 *кэв* и $Z = 85$, построенные по данным работ Розе и работы Гелмана и др. (Gellman H., Griffith B. A., Stanley J. P., Phys. Rev., 1952, **85**, 944). Приведенные графики применимы в в области $76 < Z < 94$. Показано, что для переходов типа $E1$ $0{,}7 \leqslant \alpha_{L_I}/\alpha_{L_{II}} \leqslant 3$ и $0{,}6 \leqslant \alpha_{L_I}/\alpha_{L_{III}} \leqslant 5$; для переходов типа $M1$ $\alpha_{L_I}/\alpha_{L_{II}} \approx 11$, а $\alpha_{L_{III}}$ очень мало; для переходов типа $E2$ $\alpha_{L_I}/\alpha_{L_{II}} \leqslant 0{,}2$ и $\alpha_{L_{II}}/\alpha_{L_{III}} \leqslant 0{,}9$. Приводится сравнение измеренных значений коэфф. конверсии на L-подоболочного для ряда линий. И. Л.

21611. **Радиохимическое исследование ряда изотопов благородных металлов с недостатком нейтронов. С м и т, Х о л л е н д е р** (Radiochemical study of neutron-deficient chains in the noble metal region. S m i t h W. G., H o l l a n d e r J. M.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1258—1266 (англ.)

Радиохимическое исследование ряда изотопов благородных металлов с недостатком нейтронов привело к идентификации новых цепей: $A = 191 : Hg^{191} \xrightarrow{55\ мин.} Au^{191} \xrightarrow{3{,}0\ часа} Pt^{191} \xrightarrow{3{,}0\ дня} Ir^{191}$; $A = 189 : Hg^{189} \xrightarrow{\sim 20\ мин.} Au^{189} \xrightarrow{42\ мин.} Pt^{189} \xrightarrow{10{,}5\ часа} Ir^{189} \xrightarrow{11\ дней\ (?)} Os^{189}$; $A = 188 : Pt^{188} \xrightarrow{10{,}0\ дня} Ir^{188} \xrightarrow{41\ час} Os^{188}$; $A = 187 : Au^{187} \xrightarrow{\sim 15\ мин.} Pt^{187} \xrightarrow{2{,}5\ часа} Ir^{187} \xrightarrow{14\ час.} Os^{187}$. Активность элемента $Z+1$ получалась по р-циям (p, x, n) при облучении мишени на циклотроне или линейном ускорителе. Для получения различных значений x энергия p изменялась в пределах 50—130 *Мэв* Часть мишеней облучалась тяжелыми ионами. Периоды полураспада и генетич. связь в цепях определялись химически, методом периодич. выделения изотопов (Neumann H., Perlman I., Phys. Rev., 1950, **78**, 191; Katzaker D. G., Templeton D. H., Phys. Rev., 1950, **80**, 646). Кроме радиохим. анализа, идентификация некоторых изотопов проводилась по γ-спектрам, с помощью люминесцентного спектрометра с кристаллом NaJ (Tl) и 50-канального анализатора. Я. Ф.

21612. **О β-распаде легких элементов и определении B_p и B_n Басу (Митра). Б а н е р д ж и** (On beta-emission by lighter elements and determination of B_p, B_n. Basu (Mitra) Amita, B a n e r j e e S a t y a p r a v a t), Indian J. Theoret. Phys., 1954, **2**, № 3, 95—110 (англ.)

Проводится вычисление энергий β-распадов различными методами для изотопов элементов с порядковыми номерами от $Z = 0$ до $Z = 9$. Кроме этого, проведено вычисление энергий связи последних протонов B_p и энергий связи последних нейтронов B_n в ядрах изотопов тех же элементов. Приводятся графики зависимости B_p от Z для ядер с одинаковым избытком нейтронов $I = N - Z = -1{,}0$ и 1, графики зависимости B_n от N для ядер с одинаковыми избытками нейтронов $I = -1{,}0$, 1 и 2, и график сравнения B_p и B_n. По графикам ясно видны четно-нечетные колебания энергий связи последних нуклонов. Показано,

что вследствие энергии электростатич. взаимодействия энергия связи протона меньше, чем энергия связи соответствующего нейтрона. Разность энергий нейтронов и соответствующих протонов возрастает с ростом Z. В. К.

21613. **Спектр α-частиц, излучаемых Li^8. Фрост, Ханна** (Alpha spectrum in the decay of Li^8. Frost R. T., Hanna S. S.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 8—9 (англ.)

Методом магнитного анализа изучен спектр α-частиц при последовательном βα-распаде Li^8 Единственный отчетливый максимум в спектре α-частиц отвечает хорошо известному широкому уровню ядра Be^8 с энергией 2,9 *Мэв*. И. В.

21614. **Поиски низколежащих уровней Be^8, появляющихся при двух реакциях с B. Холланд, Инглис, Малм, Мурииг** (Scarcity of low-energy levels of Be appearing in two boron reactions. Holland R. E., Inglis D. R., Malm R. E., Mooring F. P.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 92—95 (англ.)

Приведены исследования с целью установить существование возможных возбужденных состояний ядра Be^8, образующихся при р-циях $B^{11}(p, \alpha)$ Be^8 и $B^{10}(d, \alpha)$ Be^8. α-Частицы анализировались по энергиям с помощью магнитного спектрометра при различных значениях углов и энергий налетающих протонов и дейтронов. Исследована область 3—8 *Мэв*, отвечающая энергиям предполагаемых возбужденных состояний, причем для каждого значения энергии регистрировалось по нескольку тысяч отсчетов (интервал между двумя значениями равен ~ 100 *кэв*). Не было обнаружено никаких указаний на существование какого-либо из состояний в этой области, о которых сообщалось в других работах, где статистика была худшей и исследовались главным образом другие р-ции. Каждый из наблюденных α-спектров состоит из острого максимума α-частиц, отвечающих образованию ядра Be^8 в основном состоянии, и размытого максимума α-частиц, отвечающих хорошо известному состоянию ядра Be^8 с энергией 3 *Мэв*. Эти максимумы накладываются на непрерывный спектр фона, связанного с развалом последнего состояния и непосредственным развалом на три частицы. Максимумы, отвечающие возбужденным состояниям Be^8 с $E \sim 10$ и 11 *Мэв*, идентифицированы как обусловленные примесями в мишени. Р. Ф.

21615. **Электрические монопольные переходы в C^{12} и O^{16}. Шифф** (Electric monopole transitions in C^{12} and O^{16}. Schiff L. I.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1281—1285 (англ.)

Вероятности электрич. монопольных $(0^+ \to 0^+)$ переходов между основным состоянием ядра C^{12} и состоянием с энергией 7,68 *Мэв* и между основным состоянием ядра O^{16} и состоянием с энергией 6,06 *Мэв* можно оценить соответственно по результатам измерений неупругого рассеяния электронов и по времени жизни по отношению к испусканию электронно-позитронных пар. Для случая ядра C^{12} были проведены вычисления на основе модели независимых частиц, основанной на jj-связи, согласно которой два нуклона испытывают переходы между $p_{3/2}$-оболочкой и $p_{1/2}$-оболочкой. Матричный элемент становится равным нулю при отсутствии межнуклонных сил. Парные силы взаимодействия между нуклонами учитываются в первом порядке; точное суммирование по конфигурациям производится с помощью функции Грина. Предполагается, что потенциал нуклон — ядро представляет собой бесконечно глубокую квадратную яму и что взаимодействие между нуклонами имеет нулевой радиус. Даже в предположении, что потенциал взаимодействия между нуклонами равен по величине триплетному потенциалу между свободными нуклонами, получаемое в результате вычислений значение матричного элемента составляет только около $^1/_6$ от экспериментального. Р. Ф.

21616. **Радиационный захват протонов ядром N^{14}. Башкин, Карлсон, Нелсон** (Radiative capture of protons by N^{14}. Bashkin S., Carlson R. R., Nelson E. B.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 107—111 (англ.)

Исследован абс. выход и анизотропия γ-лучей, возникающих при резонансном захвате протонов ($E_p = 277$ *кэв*) ядром N^{14}, в результате которого получается ядро O^{15} в возбужденном состоянии (7,61 *Мэв*). С помощью сцинтилляционного спектрометра с тремя кристаллами были разрешены γ-линии с энергиями $5{,}25 \pm 0{,}1$; $6{,}10 \pm 0{,}1$ и $6{,}65 \pm 0{,}15$ *Мэв* и относительными интенсивностями $25 \pm 6{,}100$ и 40 ± 10 соответственно. Относительная интенсивность прямых переходов в основное состояние меньше 5. Общий выход равен $(2{,}7 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-11}$ реакций на протон. Полученная анизотропия γ-излучения исключает возможность захвата протонов только в S-состоянии. Поэтому состояние, образующееся после захвата, имеет спин $^5/_2$, и распад из этого состояния происходит с испусканием дипольных γ-квантов с переходом в первые три возбужденных состояния ядра O^{15}. Л. Ш.

21617. **Рассеяние быстрых нейтронов на N^{14}. Хубер, Штрибель** (Streuung von schnellen Neutronen an N^{14}. Huber P., Striebel H. R.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 3, 157—159 (нем.)

Определялись относительные дифференциальные сечения рассеяния на N^{14} нейтронов 3,22—4,14 *Мэв*. Сечения вычислялись по энергетич. спектру ядер отдачи азота. Измерения проводились с ионизационной камерой, наполненной N^{14} (аппаратура описана ранее (Baldinger E. и др., Helv. phys. acta, 1952, 25, 42)). Приведены кривые зависимости дифференциального сечения рассеяния от косинуса угла рассеяния в системе центра инерции. М. И.

21618. **Относительный выход фотодейтронов и фотопротонов для S. Ринг** (Photodeuteron/photoproton yield from sulfur. Ring Laurence S., Jr), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 137—138 (англ.)

С помощью камеры Вильсона в магнитном поле исследован относительный выход дейтронов и протонов при облучении S тормозным излучением от синхротрона на 65 *Мэв*. Получено отношение числа дейтронов к числу протонов, равное $0{,}19 \pm 0{,}04$. Для бесконечно тонкой мишени это отношение стремится к $0{,}15 \pm 0{,}04$. И. В.

21619. **К ядерной изомерии V^{52}, Dy^{165} и Ir^{192}. Вебер** (Zur Kernisomerie beim 52-Vanadium, 165-Dysprosium und 192-Iridium. Weber G.), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 2, 115—124 (нем.)

Изомеры V^{52}, Dy^{165} и Ir^{192} изучались при помощи светосильного β-спектрометра типа Слетиса—Зигбана (Slätis H., Siegbahn K., Arkiv fys., 1949, 1, № 17) и путем измерения поглощения излучений. Ранее (Renard G. A., Ann. phys., 1950, 5, 385) высказано предположение о существовании метастабильного состояния V^{52m} с энергией возбуждения 250 *кэв* и $T_{1/2}$ 3,77 мин. В реферируемой работе не обнаружено конверсионных электронов, соответствующих предполагаемому изомерному переходу V^{52m} в основное состояние. Этот факт указывает на неправильность предположения о существовании V^{52m} со значением периода полураспада, близким к приведенному в работе Ренара. Из измерений энергии и относительной интенсивности конверсионных K- и L-линий, наложенных на β^--спектр Dy^{165} ($T_{1/2}$ 2,42 часа), следует, что энергия возбуждения первого уровня Ho^{165} равна $92{,}7 \pm 0{,}8$ *кэв* и что

переход с этого уровня на основной происходит путем испускания смеси излучений типа $M1$ и $E2$ ($K/L = 2,7 \pm 0,5$). Из измерений спектра конверсионных электронов, соответствующих изомерному переходу Dy^{165m} в основное состояние, следует, что энергия возбуждения E метастабильного уровня Dy^{165m} составляет $106,2 \pm 1,4$ *кэв*, а отношение $K/L = 0,15 \pm 0,03$. На основании значений E и T (Coldhaber M., Sunyar A. W., Phys. Rev., 1951, **83**, 906) изомерный переход Dy^{165m} является переходом типа $E3$. В этом случае из эмпирич. кривых для отношения K/L следует, что K/L должно быть равно 0,3. Определено сечение σ образования Dy^{165m} при облучении Dy тепловыми нейтронами: $\sigma = 507 \pm 14$ *барн* (в расчете на естественную смесь изотопов). Из приведенного в работе спектра электронов конверсии изомерного перехода Ir^{192m} следует, что $E = 56,0 \pm 0,9$ *кэв*, а $L/M = 4 \pm 1$. На основании значений E и T этот переход квалифицируется как переход типа $E3$ или $M3$. На основании опытов с измерением поглощения излучения авторы пришли к выводу, что с вероятностью 99,9% Ir^{192m} переходит в основное состояние, а в 0,1% всех случаев Ir^{192m} путем β-распада переходит на возбужденный уровень Pt^{192}. Опыты с поглощением не дают оснований для принятия предположения о двухквантовом переходе. И. Д.

21620. Сечение активации Mn тепловыми нейтронами. Де-Джурен, Цзинь (Manganese thermal neutron activation cross section. De Juren J., Chin J.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 191 (англ.)

Вновь измеренное сечение активации Mn тепловыми нейтронами найдено равным $\sigma = 13,1_9 \pm 0,3_0$ *барн* (стандартное отклонение). Этот результат вместе с значениями, полученными ранее, дает «наилучшее среднее», равное $13,2_7 \pm 0,2$ *барн*. Р. Ф.

21621. Исследование распада Co^{61} с помощью сцинтилляционного спектрометра. Эрдёш, Йордан, Медер, Штолль (Untersuchung des Zerfalls von Co^{61} im Szintillationsspektrometer. Erdös P., Jordan P., Maeder D., Stoll P.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 323—325 (нем.)

Изотоп Co^{61} получен по р-ции (γ, α) при облучении Cu γ-лучами 31,5 *Мэв* от бетатрона в течение двух часов с последующим хим. отделением Co от Cu. γ-Спектр препарата Co^{61} исследовался с помощью сцинтилляционного спектрометра с логарифмич. шкалой. Обнаружена только одна γ-линия с E 72 ± 3 *кэв*, $T_{1/2}$ $1,75 \pm 0,15$ часа. Для β-излучения, исследовавшегося с помощью Г.—М-счетчика, получено то же значение $T_{1/2}$ и примерно та же интенсивность. С точки зрения оболочечной модели ядра, полученные результаты можно объяснить, полагая, что β-распад Co^{61} ведет на низколежащий возбужденный уровень Ni^{61} с E 72 *кэв*. М. Ш.

21622. Исследование ядерной изомерии Zn^{69*}, Se^{79*}, Se^{81*}, Nb^{95*}, Rh^{103*} и Ba^{137*}. Драбкин Г. М., Орлов В. И., Русинов Л. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 324—337

При помощи β-спектрометра с поперечным магнитным полем измерены полные и относительные коэфф. конверсии для изомерных γ-переходов в Zn^{69}, Se^{79}, Se^{81}, Nb^{95}, Rh^{108} и Ba^{137}. Полученные данные для Zr^{69m}, Nb^{95m} и Ba^{131m} согласуются с результатами, следующими из модели ядерных оболочек. Для объяснения излучения типа $E3$, сопровождающего изомерный переход у Se^{79m}, Se^{81m} и Rh^{103m}, необходимо предположить наличие уровня $^7/_2{}^+$ в четвертой нуклонной оболочке, что, по мнению авторов, связано с взаимодействием нескольких нечетных нуклонов, находящихся на g-уровне. Повышенные, по сравнению с ожидаемыми по модели независимых частиц, значения τ_γ для переходов типа $E3$, вероятно, связаны с деформацией ядра при этих переходах. А. М.

21623. Энергия первого возбужденного уровня Kr^{80}. Лаберриг-Фролова, Марти (Énergie du premier niveau excité de $^{80}_{36}Kr$. Laberrigue-Frolow Jeanne, m-me, Marty Nadine, m-me), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 7—8—9, 584—585 (франц.)

Измерена энергия (E_{β_2}) парц. β-спектра $Br^{80} \rightarrow Kr^{80}$, дающего совпадения с γ-квантами 620 *кэв*. $E_{\beta_2} = 1380 \pm 80$ *кэв*. Эта величина заметно превышает значение (~ 1100 *кэв*), полученное из разложения сложного β-спектра Br^{80} (Laberrigue-Frolow J., C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 2599; Fultz S. C., Pool M. L., Phys. Rev., 1952, **86**, 347), и согласуется с предложенной схемой распада Br^{80} (РЖФиз, 1955, 6429), согласно которой парц. β-спектр с E_{β_2} 1380 *кэв* и интенсивностью $\sim 15\%$ соответствует переходу на первый возбужденный уровень Kr^{80} с $E = 620$ *кэв*. И. Л.

21624. L-захват и измерение K/L-отношения. Несколько опытов с Kr^{79}. Обсуждение современного состояния вопроса. Радваньи (La capture L et la mesure du rapport capture L: capture K. Quelques expériences sur ^{79}Kr. Discussion de l'état actuel de la question. Radvanyi Pierre), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 509—515 (франц.; резюме англ.)

Измерено K/L-отношение (λ_L/λ_K) при захвате орбитальных электронов в Kr^{79}. Приняв для выхода флуоресценции (R_K) значение 0,57, авторы получили, что $\lambda_L/\lambda_K = 0,27 \pm 0,09$. Теоретическое значение λ_L/λ_K равно 0,105. Отношение λ_L/λ_K сильно зависит от значения R_K. Для согласования опытных результатов с теоретическими необходимо положить $R_K = 0,63$. Этому, однако, противоречат выводы ряда работ. Показано, что эти результаты не противоречат возможности систематич. расхождения опытных результатов с теоретич. расчетами. При обсуждении Додель указал, что самой существенной неточностью теории является пренебрежение корреляцией положений электронов в атоме. И. Л.

21625. Протоны, получающиеся при бомбардировке дейтронами Kr^{84} и Kr^{86}. Уилер, Шварц, Уотсон (Protons from the deuteron bombardment of Kr^{84} and Kr^{86}. Wheeler G. W., Schwartz R. B., Watson W. W.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 1, 121—123 (англ.)

Исследован и приведен спектр протонов, получавшихся при бомбардировке дейтронами Kr^{84} и Kr^{86}. Облучение производилось дейтронами с E 3,8 *Мэв* в циклотроне. Детектором протонов служил телескоп из пропорциональных счетчиков. Установка давала разрешение по энергиям, равное ~ 200 *кэв*. Измеренные значения величин Q, соответствующие основным уровням Kr^{85} и Kr^{87}, равны соответственно: $3,72 \pm 0,05$ и $3,30 \pm 0,05$ *Мэв*; а первым возбужденным — соответственно: $3,43 \pm 0,05$ и $2,78 \pm 0,05$ *Мэв*. Основываясь на полученных данных и на известных значениях масс Kr^{84} и Kr^{86}, авторы подсчитали массы Kr^{85} и Kr^{87}. Они получились равными соответственно $84,94090 \pm 13$ и $86,94125 \pm 12$ ат. ед. Подсчитана также энергия связи 49-го, 50-го и 51-го нейтронов в криптоне, эта энергия оказывается соответственно равна $5,95 \pm 0,08$; $10,88 \pm 0,23$ и $5,53 \pm 0,08$ *Мэв*. К. А.

21626. Измерение пропорциональным счетчиком *K*/*L*-отношения при распаде Kr^{79}. Ланжевен (Mesure au compteur proportionnel du rapport capture *L*: capture *K*du^{79}Kr. Langevin Michel), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 516—519 (франц., резюме англ.)

Полагая $k = 0,84$, $R_K = 0,57$, автор получил $\lambda_L/\lambda_K = 0,26 \pm 0,03$, где *k*—доля K_α-фотонов в *K*-серии, R_K — выход флуоресценции, соответствующий *K*-слою. И. Б.

21627. Доказательство существования первого возбужденного состояния 0 + у Zr^{90}. Джонсон, Джонсон, Лангер (Evidence for a 0 + first excited state in Zr^{90}. Johnson O. E., Johnson R. G., Langer L. M.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1517—1518 (англ.)

Установлено, что в излучении Y^{90} имеется только одна малоинтенсивная γ-линия (E_γ 1,75 *Мэв*) для этой области энергий, β-спектр оказался простым (E_β 2,26 *Мэв*) для интервала *E* 0,5—2,26 *Мэв*. Отсюда сделано заключение, что уровень с *E* 1,75 *Мэв* является первым возбужденным уровнем ядра Zr^{90} и имеет состояние 0 +; появился он, повидимому, вследствие перехода 39-го протона Y^{90} из состояния $p_{1/2}$ в состояние $g_{9/2}$. К. К.

21628. Образование и свойства нейтронно дифицитных изотопов родия и палладия. Атен, Врис-Хамерлинг (Formation and properties of neutron-deficient isotopes of rhodium and palladium. Aten A. H. W., Jr, Vries-Hamerling T. de), Physica, 1955, **21**, № 7, 597—598 (англ.)

Ru^{97} идентифицировался по γ-линии 0,220 *Мэв*, измеренной на сцинтилляционном спектрометре, и $T_{1/2}$ 2,8 дня. $T_{1/2}$ материнского Rh^{97} подсчитан равным 35 ± 10 мин. $T_{1/2}$ 9 мин. приписывается Rh^{98}, а $T_{1/2}$ 17 ± 3 мин. — материнскому Pd^{98}, что подтверждается возможностью его получения при облучении Ru α-частицами с *E* 24 *Мэв* по р-ции (α, 4*n*). Уточняется значение $E_{макс}$ β^+-частиц 9-минутного Rh, равное $3,3 \pm 0,4$ *Мэв*. В излучении 9-минутного родия обнаружена γ-линия $0,65 \pm 0,02$ *Мэв* (∼1,2 γ-квантов на одну β^+-частицу), кроме того, вероятно существование более жесткого γ-излучения. 4,5-часовой Rh (возможно Rh^{99}) был извлечен из Pd фракции, полученной облучением Ru α-частицами с *E* 52 *Мэв*. Вследствие малой активности $T_{1/2}$ 4,5 часа γ-линия 0,32 *Мэв* на сцинтилляционном спектрометре измерена неточно. Материнский Pd (Pd^{99}, если 4,5-часовой Rh является Rh^{99}) имеет $T_{1/2}$ 24 мин. (ошибка в пределах 5—10 мин.). В Pd фракции, полученной облучением Ru α-частицами с *E* 52 *Мэв*, наблюдалось также γ-излучение с *E* 0,132 *Мэв* и $T_{1/2}$ ∼ 22 мин., принадлежащее либо Pd^{98}, либо Pd^{99}. А. Г.

21629. Радиоактивный распад 65-часового Sb^{122}. Глобман (Radioactive decay of 65-hour Sb^{122}. Glaubman Michael J.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 3, 645—652 (англ.)

β-Спектр Sb^{122}, снятый при помощи магнитного спектрометра, состоит из трех компонент с $E_{гр}$ 1,987, 1,423 и 0,734 *Мэв*. Значения lg *ft* для этих спектров равны 8,6, 7,6 и 7,7. Найдены 4 γ-линии с E_γ 0,563; 0,693; 1,152 и 1,256 *Мэв* с интенсивностями 73; 3,6; 0,75 и 0,8%. Исследования βγ- и γγ-совпадений показывают, что возбужденные состояния Te^{122} имеют энергии 0,563 и 1,256 *Мэв*. Установлен электронный захват. Отсутствие аннигиляционного излучения позволяет установить верхний предел для β^+-распада ∼0,005%. Угловая корреляция квантов 0,693 и 0,563 *Мэв* характерна для каскада между уровнями со спинами 2—2—0, причем 2-2-переход на $91 \pm 5\%$ электрический квадрупольный. Измерения α_k для кванта 0,563 *Мэв* показывают, что первое возбужденное состояние Te^{122} является 2^+. Такой же характер имеет второе возбужденное состояние Te^{122} и первое состояние у Sn^{122}. Основное состояние Sb^{122} имеет спин и четность 2^- ($g_{7/2}$, $h_{11/2}$). А. М.

21630. γ-Лучи Te^{131} и Te^{129}. Маллман, Атен, Бес, Мак-Миллан (Gamma rays of tellurium-131 and tellurium-129. Mallmann C. A., Aten A. H. W., Jr Bes D. R., McMillan Clara M. de), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 7 (англ.)

γ-Лучи Te^{131} и Te^{129} исследовались с помощью люминесцентного спектрометра. Для Te^{131} ($T_{1/2}$ 25 мин.), Te^{131} ($T_{1/2}$ 30 час.) и Te^{129} приведены полученные значения энергий и относительных интенсивностей γ-лучей. М. Ш.

21631. Период полураспада Cs^{137}. Уайлс, Томлинсон (Half-life of Cs^{137}. Wiles D. M., Tomlinson R. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 188 (англ.)

Период полураспада Cs^{137} определен путем измерения числа распадов в единицу времени для известного кол-ва атомов и найден равным $26,6 \pm 0,4$ года. Число распадов в единицу времени измерялось с помощью пропорционального 4π-счетчика, а исходное кол-во атомов Cs^{137} определялось при помощи масс-спектрометра. И. В.

21632. Излучение La^{140}. Пикок, Куинн, Озер (The radiations of lanthanum-140. Peacock C. L., Quinn J. F., Oser A. W., Jr), Phys. Rev., 1954, **94**, № 2, 372—373 (англ.)

Спектр излучения La^{140} исследован при помощи полукругового магнитного спектрометра с разрешением ∼2%. β-спектр состоит из пяти групп с $E_{макс}$ (в *Мэв*): 0,83, 1,10, 1,34, 1,67, 2,15. E_γ, определенные по конверсионным пикам, равны: 0,110, 0,130, 0,240, 0,270, 0,328, 0,485, 0,815 и 1,60 *Мэв*. Интенсивности линий 0,328, 0,485, 0,815 и 1,60 *Мэв* находятся в соотношении 1 : 1 : : 1 : 10. При этом линии 0,328 и 0,485 *Мэв* имеют значительно бо̀льшую конверсию, чем остальные. На основании полученных данных предлагается схема распада La^{140}. Ф. К.

21633. Относительные интенсивности излучений Hf^{175}. Берфорд, Перкинс, Хейнс (Relative intensities of the radiations from Hf^{175}. Burford A. O., Perkins J. F., Haynes S. K.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 3—6 (англ.)

С помощью спектрометра с магнитной линзой измерены интенсивности и энергии конверсионных линий и γ-лучей Hf^{175}. Переход с энергией в 89,1 *кэв* — преимущественно типа *M*1, переход с энергией 228 *кэв* относится к типу *E*2; переход с энергией 342,3 *кэв* представляет собой смесь *M*1 + *E*2. Предложена схема распада, в которой основное состояние Lu^{175} характеризуется данными $\Omega = 7/2$, $I = 7/2$, положительная четность (*I* — полный спин, Ω — проекция полного спина на ось симметрии ядра). Состояние с энергией 113,4 *кэв* является первым ротационным возбужденным состоянием и характеризуется данными $\Omega = 7/2$, $I = 9/2$, положительная четность. Состояние с энергией 342,3 *кэв* является одночастичным возбужденным состоянием и характеризуется данными $\Omega = 5/2$, $I = 5/2$, положительная четность. Состояние с энергией 431 *кэв* отвечает первому ротационному возбуждению состояния 342,3 *кэв*; его характеристики $\Omega = 5,2$, $I = 7/2$, положительная четность. Р. Ф.

21634. Исследование изотопов Au и Hg с массовыми числами 197 и 195. Жоли, Бруннер, Хальтер, Хубер (Étude des isotopes 197 et 195 de l'or et du mercure. Joly R., Brunner J., Halter J., Huber O.), Helv. phys. acta, 1955, 28, № 4, 403—441 (франц.; рез. нем.)

С помощью линзового β-спектрометра и сцинтилляционного γ-спектрометра, а также методом βγ- и ββ-совпадений исследованы изотопы Hg^{197} — Au^{197} и Hg^{195} — Au^{195}. Построены схемы распада Hg^{195} и Hg^{197}. Определены коэфф. конверсии γ-лучей для большинства переходов и тем самым спины и четности возбужденных уровней. Некоторые из уровней можно интерпретировать как одночастичные состояния. На основе эксперим. результатов оценена разность энергий между основными состояниями соответствующих изотопов Hg и $Au \cdot Q = 560$ *кэв* для $A = 197$, $Q = 1600$ *кэв* для $A = 195$. Р. Ф.

21635. Изотопы таллия с недостатком нейтронов. Бергстрём, Хилл, Паскуали (Neutron-deficient isotopes of thallium. Bergström I., Hill R. D., Pasquali G. de), Phys. Rev., 1953, 92, № 4, 918—923 (англ.)

В результате облучения $HgCl_2$ (порошок) дейтронами 11,5 *Мэв* возникли изотопы $Tl^{198-202}$ по (d, n)- и $(d, 2n)$-р-циям. Изотопы идентифицировались и их β-спектры исследовались с помощью 180° β-спектрометра. Активность с $T_{1/2}$ 1,8 часа обязана изомеру Tl^{198}. Обнаружены три конверсионные линии: 282,4; 260,7 и 48,7 *кэв*. Показано, что переход 260,7 *кэв* изомерный. Показано, что переход $M4$ $T_{1/2}$ 6,5 часа. Активность T, равная 5 час., обязана основному состоянию Tl^{198}, переходящему путем K-захвата в Hg^{198}. С этим периодом ослабляется интенсивность γ-квантов в 411,1 и 675 *кэв* — хорошо известных γ-лучей Hg^{198} (возникающих также при β-распаде Au^{198}). Приведены схемы уровней Tl^{198} — Hg^{198} — Au^{198}. С $T_{1/2}$ 6 часов распадается активность, в спектре которой обнаружены γ-лучи: 50,0; 158,4; 208,1; 247,2; 333,6; 454,6; 491,3 *кэв*. Мягкие γ-лучи с такой энергией возникают и при β^--распаде Au^{199}; отсюда авторы заключают, что 6,5-часовая активность принадлежит Tl^{199}. Приведена схема уровней Hg^{199}. Tl^{200} с $T_{1/2}$ 27 час. переходит в Hg^{200}. Спектр конверсионных электронов весьма сложный. Обнаружены линии: 116; 252; 289; 367,8; 579; 660; 786 и 829 *кэв*. Для этого перехода $K/L = 2{,}0$ $(L_1 + L_{II})/L_{III} = 3{,}0$; переход $E1$. Уровень этого четно-четного ядра имеет квантовые характеристики 2^+. Спектр трехдневного Tl^{201} содержит γ-линии: 30,5; 32,1; 135,3 и 167,7 *кэв*. Первые две дают лишь L_I-конверсионные пики, из чего можно заключить, что это $M1$-переходы. Из отношения $L_I / L_{II} = 10$ для двух последних линий следует, что это также $M1$-переходы. Ю. Х.

21636. Времена жизни возбужденных состояний некоторых ядер. Берлович Э. Е., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 3, 343—351

При помощи схемы быстро-медленных совпадений типа, описанной Беллом и др. (Bell R. и др., Canad. J. Phys., 1952, 30, 35) ($2\tau = 6 \cdot 10^{-9}$ сек.), измерены $T_{1/2}$ возбужденных состояний Ta^{181} [$(0{,}86 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-8}$ сек.], Sr^{86} ($< 2 \cdot 10^{-10}$ сек.), Tl^{203} ($< 4 \cdot 20^{-10}$ сек.) и Co^{59} ($< 10^{-10}$ сек.). Полученные данные о верхнем пределе времени жизни Sr и Tl позволяют исключить состояние 3^+ в качестве возможного для уровня 1076 *кэв* Sr^{86}, а γ-излучение 272 *кэв* Tl^{203} интерпретировать как смешанное ($M1 + E2$). А. М.

21637. Обнаружение короткопериодных изомеров. Ямпольский П. А., Лейпунский О. И., Ген М. Я., Тихомиров А. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 3, 338—342

Импульсное облучение быстрыми нейтронами применено для исследования изомеров с $T_{1/2}$ в интервале 10^{-4} — 0,1 сек Импульсный ионный источник давал импульс дейтронов длительностью 1,3 сек.; дейтронный пучок бомбардировал мишень ZrT (E_d 150 *кэв*), в результате чего образовались нейтроны с $E_n \sim 14$ *Мэв*. γ-Излучение, возникающее при облучении нейтронами, регистрировалось сцинтилляционным счетчиком с кристаллом стильбена. Импульсы записывались катодным осциллографом; одновременно регистрировалась амплитуда дейтронного импульса. Для времен $> 0{,}1$ сек. применялся шлейфовый осциллограф. Кроме известной γ-активности Pb^{207m} с $T_{1/2}$ 0,83 сек., получающейся при облучении нейтронами Pb, было обнаружено сильное γ-излучение ($E_\gamma \sim 2{,}5$ *Мэв*) с $T_{1/2}$ 2,3—2,4 мсек., возникающее в результате облучения Bi. Оценки выхода активности дают сечение возбуждения того же порядка, что сечение $(n, 2n)$-р-ций (ожидаемое по статистич. теории). Обнаруженное γ-излучение предположительно связывается с метастабильным состоянием Bi^{208}, получающимся по р-ции $Bi^{209}(n, 2n)Bi^{208}$. Кроме идентифицированных γ-активностей (Pb^{207m}, Bi), был отмечен короткопериодный γ-«фон», в котором. содержатся компоненты с $T_{1/2}$ 0,45 — 1,5, ~ 5, ~ 30 мсек. и 3—4 сек. А. М.

21638. Соотношение ветвей распада для Po^{210}. Хейуорд, Хопс, Манн (Branching ratio in the decay of polonium-210. Hayward R. W., Hoppes D. D., Mann W. B.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 54, № 1, 47—50 (англ.)

Сообщаются результаты измерения колич. соотношения между α- и γ-ветвями распада Po^{210}. Определение числа α-частиц было выполнено с помощью микрокалориметра, предназначавшегося для сравнительных измерений четырех радиевых эталонных источников. Абс. значение интенсивности γ-излучения Po^{210} было определено из сравнительных измерений с источником Co^{60}. Абс. значение скорости распада Co^{60} определялось способом γγ-совпадений. В качестве детектора γ-излучения использовался сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaJ(Tl) диам. 12,5 и высотой 10 *см*. В результате проведенных измерений авторами было получено отношение интенсивностей α- и γ-ветвей распада Po^{210}, равное $N_{0\gamma} / N_{0\alpha} = 1{,}22 \cdot 10^{-5}$. В. И.

21639. Изменение α-активности источника AcK (Fr^{223}). Адлов (Évolution de l'activité α d'une source d'actinium K (^{223}Fr). Adloff Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 13, 1421—1423 (франц.)

Последовательные радиоактивные превращения AcK изучались с помощью ядерных фотоэмульсий Илфорд-С2 толщиной 50 μ. Из AcK путем α-перехода с периодом 22±1 мин. образуется AcX. В дальнейшем α-активность источника уменьшается с периодом полураспада 11,2 дня. Пробеги α-частиц AcX и его дочерних продуктов в эмульсии Илфорд-С2 оказались следующими (в μ): AcX 24,6±0,4, 32±0,5, AcA 35,7±0,4, AcC основная группа 30,9±0,4, сопровождающая группа 28,6±0,4. Надежно установлено существование в радиоактивном ряду вилки A.

AcK
Ac ↗ ↘ ↖ ↙ AcX
RAc
A

Кроме того, установлено, что Eα-частиц AcK равна 5,34±0,08 *Мэв*, а отношение вероятностей α- и β-распада Ac составляет $6 \cdot 10^{-5}$. Кратко описывается метод приготовления источников и проведения опытов. Э. Т.

21640. αγ-Совпадения и период полураспада U^{235}. Хубер, Мейер, Вюргер (α-γ-Koinzidenzen und die Halbwertszeit von U^{235}. Huber P.,

Meyer K. P., Würger E.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 326—328 (нем.)

Рассматриваются различные методы определения *T* для U^{235}. Сравниваются данные возрастного (по кол-ву Pb и известному возрасту минерала), абс. (почти чистый U^{235}) и относительного (по относительной распространенности и активности изотопов U^{235} и U^{238}) методов. Отмечается хорошее согласие данных, лученных этими методами. В последний метод определения периода полураспада U^{235} входит данные о тонкой структуре α-спектра U^{235}, полученные в работе Гьорсо (Ghiorso A., Phys. Rev., 1951, **82**, 979). Для подтверждения предложенной в ней схемы распада U^{235} авторы измерили αγ-совпадения с помощью сцинтилляционного счетчика с фотографич. регистрацией. Градуировка шкалы энергий проводилась с помощью известных линий U^{234} и U^{238}. Из полученных данных, в согласии со схемой распада, следует, что главная компонента α-распада ведет на возбужденный уровень с $E \sim 180$ *кэв*. М.Ш.

21641. **Измерение сечения захвата нейтронов реактора изотопом U^{236}. Оклер, Ибер, Жоли, Вандриес** (Mesure de la section efficace de capture de ^{236}U pour un spectre de neutrons de pile. Auclair Jean-Michel, Hubert Pierre, Joly René, Vendryes Georges), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 392—393 (франц.)

Определялось сечение захвата нейтронов из саклеевского реактора изотопом U^{236} по абс. измерению β-активности U^{237}. Для получения U^{236} образец U, обогащенный U^{235}, помещался в центральный канал реактора. Зная сечение захвата нейтронов изотопом U^{235} и интегральный поток нейтронов (измерялся с помощью образца Co), авторы могли вычислить кол-во образовавшегося U^{236}. Из очищ. хим. путем U изготовлялся тонкий источник, абс. α- и α + β-активности которого измерялись с помощью 4π-счетчиков. Разность абс. измерений активности позволила определить кол-во U^{237}, содержащегося в источнике, и, следовательно, определить среднее сечение захвата нейтронов реактора изотопом U^{236}, оказавшееся равным 24 ± 7 *барн*. Э. Т.

21642. **Обнаружение 193-мμсекундного метастабильного состояния ядра Pu^{239}. Энгелкемейр, Магнуссон** (Observation of a 193-millimicrosecond metastable level in Pu^{239}. Engelkemeir D., Magnusson L. B.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 135—136 (англ.)

При исследовании β-распада Np^{239} обнаружено существование 193-мμсекундного метастабильного состояния ядра Pu^{239}. Это состояние приписано уровню ядра Pu^{239} с *E* 382 *кэв*. Изомер распадается с испусканием γ-лучей 61 и 105 *кэв* (переходы типа *E*1). И. В.

21643. **Энергетический спектр отрицательных π-мезонов, генерируемых в бериллии протонами с энергией 2,3 *Бэв*. Юань, Линденбаум** (Energy spectrum of negative pions produced in beryllium by 2.3-Bev protons. Yuan Luke C. L., Lindenbaum S. J.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1431—1432 (англ.)

Можно ожидать, что средняя кратность рождения мезонов ~2—3. Анализ показывает, что в большинстве случаев должно быть двукратное рождение и в ~10% случаев — трехкратное. В. Х.

21644. **Обнаружение реакции $T(d,\gamma)He^5$. Сойер, Беркхардт** (Search for the reaction $T(d, \gamma)He^5$. Sawyer George A., Burkhardt Louis C.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1305—1307 (англ.)

Тритиевая мишень бомбардировалась дейтронами 160 *кэв*, ускоренными на генераторе Кокрофта—Уолтона. Кристалл NaJ(Tl), расположенный под прямым углом к пучку дейтронов, служил для обнаружения γ-квантов в р-ции $T(d, \gamma)He^5$. γ-Кванты с *E* 16 *Мэв* обнаружены не были; с помощью счетчика регистрировались α-частицы в р-ции $T(d, n)He^5$. Эффективность γ-счетчика 66%. Зная сечение р-ции $T(d, n)He^4$ и отношение счета γ- и α-счетчиков, можно определить верхний предел сечения $T(d, \gamma)He^5$ р-ции. Сечение оказалось меньшим 0,5 *барн* при 160 *кэв*. Б. С.

21645. **Возбужденные состояния Be^8 в связи с реакцией $C^{12}(\gamma, \alpha)Be^8$. Глетли, Лёпфе, Штолль** (Angeregte Zustände in Be^8 im Zusammenhang mit der Reaktion $C^{12}(\gamma, \alpha)Be^8$. Glättli H., Loepfe E., Stoll P.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 366—368 (нем.)

Одной из р-ций, указывающих на разбиение широкого уровня Be^8 с *E* 2,9 *Мэв* на уровни нормальной ширины, является р-ция $C^{12}(\gamma, \alpha)Be^{8*}$, $Be^{8*} \rightarrow 2\alpha$. Трудности изучения этой р-ции заключаются в отсутствие монохроматич. источника γ-лучей соответствующей энергии и сравнительно редкое появление в толстослойной эмульсии следов звезд C^{12}, удобных по своей геометрии для точных вычислений. Оба недостатка преодолены в настоящей работе выбором только тех звезд, которые вызваны хорошо определенной γ-линией Li с *E* 17,6 *Мэв* и применением нового метода статистич. обработки следов. Анализ 455 звезд, содержащих следы 1365 α-частиц, приводит авторов к выводу о большой вероятности нахождения уровней Be^8 в области *E* 3,5—6,5 *Мэв*. Из широкого максимума в области 3 *Мэв* удалось выделить уровень при *E* 4 *Мэв*. М. Ш.

21646. **Анализ нейтронов в реакции $Li^7(d, n)Be^8$ при 880 *кэв*. Гибсон, Праус** (An analysis of the neutrons from $^7Li(d, n)^8Be$ at 880 *kev*. Gibson W. M., Prowse D. J.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 807—809 (англ.)

Спектр нейтронов, испускаемых под углом 120° из Li-мишени (толщина 100 *кэв*), исследован фотографич. методом. Найдены группы, соответствующие образованию Be^8 в основном состоянии и в возбужденных состояниях 2,1; 2,9; 4,05 и 5,25 *Мэв*. Ширина группы, соответствующей 2,9 *Мэв*, составляет 0,8 *Мэв*. В. С.

21647. **Исправленные сечения срыва дейтронов. Шектер, Хекротт** (Correction to deuteron stripping cross sections. Schecter Larry, Heckrotte Warren), Phys. Rev., 1954, **94**, № 4, 1086 (англ.)

Из результатов опытов по взаимодействию быстрых дейтронов с ядрами (РЖФиз, 1954, 12864) вычислены исправленные значения сечений срыва при *E* 190 *Мэв*. При расчете учитывалось кулоновское рассеяние вылетающих протонов ядрами U, приводящее к уширению углового распределения, что, в свою очередь, уменьшает сечение для тяжелых ядер примерно в два раза по сравнению с предыдущими оценками. Для U сечение составляет $1{,}4 \pm 0{,}2$ *барн*. В случае C или Be кулоновское рассеяние пренебрежимо мало, и сечения не меняются. Эти результаты получены без учета дифракции испускаемых протонов на ядре. Е. Л.

21648. **Расчет периода полураспада для малых активностей короткоживущих ядер. Уагнер** (Calculating half-life for low activities of short-lived nuclides. Wagner Paul T.), Nucleonics, 1955, **13**, № 4, 54—56 (англ.)

Исходя из закона радиоактивного распада, в предположении, что *A* равно числу импульсов за интервал времени от 0 до t_1, а *B* — числу импульсов за время от t_2 до t_3 и при выполнении условия $t_1 = t_3 - t_2$, автор выводит ф-лу $T = 0{,}693 t_2 / \ln(A/B)$. Измеряя счет за равные интервалы времени по наклону пря-

мой «логарифм счета — время», можно определить T. Р. Ф.

21649 Д. **Схема распада P^{29} и связанные с этим результаты. Хиллиард** (The decay scheme of P^{29} and related results. Hilliard Roderick. Doct. diss., Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 436 (англ.)

21650 Д. **Изучение схем ядерного распада с помощью суммирующего сцинтилляционного α-спектрометра. Лу** (The studying of nuclear decay schemes with a gamma-summing scintillation spectrometer. Lu Daniel Cho-Ju. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 4, 615—616 (англ.)

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 21720. Радиоактивные изотопы 21896—21902

АТОМ

21651. **Квантовая механика систем многих частиц. III. Распространение схемы Хартри-Фока на вырожденные системы и корреляционные эффекты. Лёвдин** (Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. Löwdin Per-Olov), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1509—1520 (англ.)

Рассмотрена система многих частиц, описываемых гамильтонианом $\mathscr{H}_{op}$. Рассматривается случай вырождения, которое классифицируется оператором Λ с собственными значениями λ_k $k = 0, \ldots, n$. Волновая функция данной системы, соответствующая λ_k, есть Ψ_k. Вводится проектирующий оператор $\mathscr{O}_l = \Pi'_{k=1,n}(\Lambda - \lambda_k)/(\lambda_l - \lambda_k)$, штрих означает, что опущен множитель с $k = l$. Этот оператор удовлетворяет соотношению $\mathscr{O}_l^2 = \mathscr{O}_l$ Если произвольная функция Ψ разлагается в ряд $\Psi = \Sigma_k A_k \Psi_k$, то $\Psi_k = \mathscr{O}_k \Psi$ с точностью до постоянного множителя. Дальнейшие рассуждения ведутся в предположении полного разделения переменных. Обычный способ описания системы при помощи одного определителя Слейтера Ψ_0 пригоден для ограниченного ряда состояний. Для получения волновой функции Ψ любого состояния, соответствующего значению спина s, используется проекционный оператор $\mathscr{O}_{s(s+1)}$, в котором роль Λ выполняет оператор S^2. Согласно общей схеме, $\Psi = \mathscr{O}_{s(s+1)}\Psi_0$. В этом случае энергия системы запишется как $W = \int \Psi^* \mathscr{H}_{op} \Psi d\tau = \int \Psi_0^* (\mathscr{O}^+_{s(s+1)} \mathscr{H}_{op} \mathscr{O}_{s(s+1)}) \Psi_0 d\tau$. Таким образом, задачу можно свести к обычной схеме Хартри—Фока с одним определителем, но с измененным оператором $\Omega_{op} = \mathscr{O}^+_{s(s+1)} \mathscr{H}_{op} \mathscr{O}_{s(s+1)}$. Автор получает расширенные ур-ния Хартри—Фока для одноэлектронных функций вида $\Omega_{эф}\Psi_k = \omega_k \Psi_k$. Одним из преимуществ предлагаемой схемы является то, что отпадает необходимость рассматривать дважды занятые орбиты, т. е. электроны с противоположными спинами, относящиеся по старой схемы к одной орбите, можно описывать различными пространственными одноэлектронными функциями. Это позволяет учесть корреляцию, заключающуюся в том, что на подобные электроны с противоположным спином также действуют кулоновские силы отталкивания, не учитываемые в обычной схеме Хартри—Фока. На основании полученных результатов автор проводит некоторые качеств. рассуждения об упомянутой корреляции в двухэлектронных системах (H_2, He) и о методе альтернантных молекулярных орбит, позволяющем добиться правильного асимптотич. поведения волновой функции системы при разъединении атомов системы на бесконечно большое расстояние. Сообщение II см РЖХим, 1956, 18456. И. А.

21652. **Ответ на письмо Тица: «Приближенное аналитическое решение уравнения Томаса — Ферми для атомов». Бринкман** (Reply to Tietz'letter: «Approximate analytic solution of the Thomas-Fermi equation for atoms». Brinkman H. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1560 (англ.)

Сравниваются приближенные решения ур-ния Томаса — Ферми для атома, полученные автором (РЖХим, 1954, 37321) и Тицем (РЖХим, 1955, 39503). Для средних значений x решения почти не различаются, однако при $x \to \infty$ решение автора убывает слишком быстро, решение Тица — слишком медленно. Приближение автора линейно и удобно для приложений к молекулам, в то время как приближение Тица нелинейно и вряд ли может быть применено к молекулам. А. З.

21653. **Ответ на письмо Бринкмана: «Относительно моего письма: «Приближенное аналитическое уравнение Томаса—Ферми для атомов». Тиц** (Reply to Brinkman's letter: concerning my letter «Approximate analytic solution of the Thomas-Fermi equation for atoms». Tietz T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1560—1561 (англ.)

В ответ на возражение Бринкмана (РЖХим, 1954, 37321) автор утверждает, что его приближение может успешно применяться для рассмотрения положительных ионов, сжатых атомов, решения ур-ния Шредингера для приближенных атомных полей и т. д. Применение приближения Бринкмана для этих проблем затруднительно, однако оно удобно для молекул. Это связано, во-первых, с тем, что при больших x решение автора значительно лучше совпадает с численным решением ур-ния Томаса—Ферми, чем решение Бринкмана. Обобщение решения автора $1/(1 + ax)^2$ в виде $1/(1+ax)^\alpha$ дает возможность получить наилучшее приближение, выбирая a и α таким образом, чтобы вариационный интеграл $I(\Phi) = \int_0^\infty [(\Phi')^2 + {}^4/_5 \Phi^{5/2} \times x^{1/2}] \, dx$ (эквивалентный ур-нию Томаса—Ферми) имел миним. значение. А. З.

21654. **Заметка об атомном форм-факторе, вычисленном по модели Томаса-Ферми. Тиц** (Note on the atom form factor calculated from the Thomas-Fermi model. Tietz T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1565—1566 (англ.)

С помощью приближенной ф-лы для функции Томаса—Ферми $\Phi = 1/(1 + bx)^\alpha$, найденной автором ранее (РЖХим, 1955, 39503), получена аналитич. зависимость форм-фактора от атомного номера Z и угла через $K = \sin\theta/\lambda$; $F(Z_1K) = Z[1 + 16\pi^2K^2\mu^2a^2(\cos 4\pi K\mu a + ci\, 4\pi K\mu a + \sin 4\pi K\mu a + si\, 4\pi K\mu a)]$; $(a = 1/b)$ при $\alpha = 3/2$, $b = 0{,}80812$. Результаты расчета для Cs(Z=55) хорошо согласуются с табличной зависимостью форм-фактора от Z и K, полученной ранее (Bragg W. L., West J., Z. Krist., 1929, **69**, 118) с помощью точных значений $\varphi(x)$ приближенным интегрированием. А. З.

21655. **О правилах, формулируемых при помощи $(n + l)$-группировки квантовых уровней. Клечковский В. М.,** Изв. Тимирязевской с.-х. акад., 1954, **2**, 205—218

Дана сводка правил, связывающих порядковый номер элемента и строение электронной оболочки, которые реализуются в $(n + l)$-областях. Г. С

21656. О надежности определения атомных масс в области хром — германий. Керр, Тейлор, Даккуэрт (Reliability of atomic masses in the chromium — germanium region. Kerr John T., Taylor John G. V., Duckworth Henry E.), Nature, 1955, **176**, № 4479, 458—459 (англ.)

В связи с обнаруженным несоответствием между дефектами масс, полученными из масс-спектрографич. измерений и ядерных р-ций, авторы вновь вычислили дефекты масс в области хром — германий. При этом обнаружено, что дефекты масс, полученные по данным ядерных р-ций и масс-спектрографич. измерениям, хорошо согласуются для стабильных ядер одного и того же элемента, за исключением пары Zn^{67}— Zn^{66}. В случае дефектов масс между стабильными ядрами разных элементов положение значительно хуже. Особенно плохое согласие получается тогда, когда ядром, для которого вычислен дефект массы, является ядро изотопа Ni. В этих пяти парах (Ni^{58}— Fe^{57}, Ni^{60}— Fe^{57}, Cu^{63}— Ni^{62}, Ni^{64}— Cu^{63} и Cu^{65}— Ni^{64}) наблюдается очень плохое совпадение дефектов масс, вычисленных масс-спектрографически и на основе ядерных р-ций. При этом получается, что масса изотопов никеля, определенная масс-спектрографически, ниже действительной $\sim$ на $60 \cdot 10^{-5}$ атомных единиц массы. Авторы предполагают более тщательно определить масс-спектрографически массы изотопов никеля. Ю. Д.

21657. Поперечные сечения поглощения гелия и аргона в крайнем ультрафиолете. Ли, Уэйслер (Absorption cross section of helium and argon in the exrteme ultraviolet, Lee Po, Weissler G. L.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 540—542 (англ.)

При помощи вакуумного спектрографа с диффракционной решеткой изучалось поглощение излучения в области 240—1000 А в He и Ar при нормальной т-ре и давлении. Для He резкая граница поглощения наблюдена при 504,3 А и найдено, что поперечное сечение фотоионизации σ для He при 495,7 А равно $6{,}95 \times \times 10^{-18}$ *см*^{2} ($\sigma = k/N$, где k — коэфф. поглощения, N — число Лошмидта). Изменение величины поперечного сечения в зависимости от длины волны находится в удовлетворительном согласии с теоретич. кривыми (Wheeler J. A., Phys. Rev., 1933, **43**, 258; Vinti J. P., Phys. Rev., 1933, **44**, 524). Для Ar наблюдались три резкие границы поглощения при 786,8, 778,0 и 424,0 А. Указано, что в области 778,0—424,0 А, возможно, имеют место автоионизационные явления. При 778,0 А $\sigma = 3{,}5 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2}; теоретич. значение $\sigma = 3 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2} (Dalgarno A., Proc. Phys. Soc., 1952, **A65**, 666). Н. Я.

21658. Ориентация атомов натрия. Хокинс (Alignment of sodium atoms. Hawkins W. B.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 532—533 (англ.)

Исследовалась поляризация атомов Na при поглощении неполяризованного света. Вследствие определенного направления распространения x неполяризованные фотоны обладают некоторой упорядоченностью и рассеяние таких фотонов создает частичную ориентацию вдоль x. Ориентация влияет на степень поляризации $P = (\sigma - \pi)/(\sigma + \pi)$ света, рассеянного под углом 90°. P=0 при наложенном магнитном поле 0,055 *гс*. Приводятся результаты расчета вероятности нахождения атома в состояниях с различными квантовыми числами F и m_F (полный момент кол-ва движения, магнитное квантовое число) после рассеяния одного, двух или трех фотонов, а также в состоянии равновесия. Несмотря на то, что приближение к равновесию происходит очень быстро, равновесная ориентация мала. Различие в населенности соответствующих магнитных подсостояний двух сверхтонких уровней в равновесии хотя и мало, но во много раз больше, чем определяемое различие в энергии. М. В.

21659. Применение запрещенных линий гелия к измерению уровней $4F$ и расстояний синглеты-триплеты. Пилон (L'utilisation des raies interdites de l'hélium à la mesure des niveaux 4 F, et de l'écart singulets-triplets. Pilon Anne-Marie, m-lle), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 10, 692—693 (франц.)

Автор исследовал фотоэлектрич. методом спектр He. Интервалы $4D - 4F$ определялись косвенно по переходам $2^1P - 4^1D$ 4921,93А, $2^1P - 4^1F$ 4920,59А, $2^3P - 4^3D$ 4471,479А и 4471,681 А, $2^3P_{1,2} - 4^3F$ 4470,07А; интервал $3^1D - 3^3D$ определялся аналогичным образом. В результате уточнены значения интервалов (в *см*$^{-1}$) $4d^1D - 4^1F$ 5,53, $4d^3D - 4f^3F$ 7,14, $3d^1D - 3d^3D$ 3,39. М. В.

21660. Оптическое изучение радиоактивной ртути. Биттер, Дейвис, Рихтер, Янг (Optical studies of radioactive mercury. Bitter F., Davis S. P., Richter B., Young J. E. R.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1531—1539 (англ.)

Изучена сверхтонкая структура (СТС) резонансной линии Hg I λ 2537 А методом магнитного сканирования. В трубке, содержавшей чистый изотоп Hg^{198} и Ar, возбуждался безэлектродный высокочастотный разряд (200 *мгц*). Разрядная трубка помещалась в постоянное (сканирующее) магнитное поле соленоида (до 50 *кгс*). Две поляризованные по кругу компоненты с помощью пластинки в $^1/_4$ волны превращались в плоскополяризованные, и одна из них гасилась анализатором. Монохроматич. поляризованный пучок, ν которого определяется напряженностью сканирующего поля, направлялся на ртутный резонансный сосуд, содержавший исследуемый образец Hg и помещенный во вспомогательное постоянное магнитное поле (до 10 *кгс*). Это позволило изучать эффект Зеемана в резонансном излучении с целью более надежной идентификации полученных кривых. Резонансное излучение улавливалось фотоумножителем и регистрировалось с помощью гальванометра или осциллографа. Изучена зависимость интенсивности резонансного излучения от напряженности сканирующего поля для природной Hg, а также для ряда обогащенных изотопных смесей. СТС радиоактивных образцов исследовалась во времени. На основании учета влияния вспомогательного магнитного поля на излучение различных изотопов Hg при различном освещении резонансного сосуда (π- или σ-компонентой) произведена частичная идентификация полученных кривых. Картина СТС линии λ 2537 А совпадает в пределах ошибки опыта с литературными данными. Определены значения ядерного спина для изотопов Hg^{197} и Hg^{197*}. $I = 1/2$ и 13/2 соответственно. Обнаружена аномалия в изотопном сдвиге в резонансном излучении для четно-четных изотопов Hg, что можно объяснить, по крайней мере частично, изменением величины «внутреннего» квадрупольного момента. Радиоактивная Hg исследовалась также методом оптич. спектрографии в безэлектродном разряде по линии Hg I λ 4047 А. Определено значение $\mu_{197}/\mu_{199} = 1{,}033 \pm 0{,}016$. В. К.

21661. О влиянии электрического квадрупольного взаимодействия на γ—γ-корреляцию в Cd^{111}. II. Альберс-Шенберг, Рючи, Хер, Нови (Effect of the electric quadrupole interaction on the γ—γ directional correlation in Cd^{111}. II. Albers-Schönberg H., Heer E., Novey T. B., Rüetschi R.), Phys. Rev., 1953, **91**, № 1, 199—200 (англ.)

Кратко описываются новые измерения γ—γ-корреляции в Cd^{111}, подтверждающие влияние на корреляцию электрич. квадрупольного взаимодействия ядра с неоднородными внутренними полями (предыдущее сообщение, РЖХим, 1956, 15219), и обсуждаются с

точки зрения этого влияния более ранние эксперименты других исследователей. Делается вывод, что все эксперименты подтверждают гипотезу о изменении величины анизотропии в распределении каскадного излучения, если в источниках имеется электрич. квадрупольное взаимодействие. Указывается, что исследование этого эффекта может дать величину квадрупольного электрич. момента первого возбужденного состояния Cd^{111}. Н. Я.

21662. **О влиянии электрического квадрупольного взаимодействия на $\gamma - \gamma$-корреляцию в Cd^{111}. III.** **Альберс-Шенберг, Альдер, Браун, Хер, Нови** (Effect of the electric quadrupole interaction on the $\gamma - \gamma$-directinal correlation in Cd^{111}. III. Albers-Schönberg H., Alder K., Braun O., Heer E., Novey T. B.), Phys. Rev., 1953, **91**, № 2, 1287—1288 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1956, 15219; см. предыдущий реф.) авторами указывалось, что исследование влияния, которое оказывает электрич. квадрупольное взаимодействие ядра с неоднородными кристаллич. полями на $\gamma - \gamma$-корреляцию, может дать величину квадрупольного электрич. момента Q первого возбужденного состояния Cd^{111}. Вычисления Q производились согласно выражению $x = (eQ/2\hbar)\cdot(\partial Ez/\partial z)\,(6/(2I-1)\,I)\,\tau$, где x— эксперим. величина и измеряет силу квадрупольного взаимодействия, $\partial E_z/\partial z$ — градиент электрич. поля, I— спин ядра и τ — среднее время жизни промежуточного состояния. $\partial E_z/\partial z$ оценено весьма грубо. Для квадрупольного момента промежуточного состояния получена величина $Q \approx 5\cdot 10^{-25}$ *см²*. Н. Я.

См. также: Расчет многоэлектронных систем 21664

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

21663. **Свойства молекулярного иона водорода. VI. Полный момент количества движения электрона в состояниях $1s\sigma_g$, $2s\sigma_g$ и $3s\sigma_g$.** **Мак-Карролл, Мак-Дауэлл** (Properties of the hydrogen molecular ion. IV. The total electronic orbital angular momentum of the $1s\sigma_g$, $2s\sigma_g$ and $3s\sigma_g$ states. McCarroll R. W., McDowell M. R. C.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 9, 810—814 (англ.)

Вычислено математич. ожидание (МО) квадрата полного момента кол-ва движения электрона относительно центра молекулы в состояниях $1s\sigma_g$, $2s\sigma_g$ и $3s\sigma_g$ молекулы H_2^+ при использовании точных волновых функций этих состояний (РЖХим, 1955, 33804). Для состояния $1s\sigma_g$ МО оператора M^2 вычислено также с приближенной волновой функцией, соответствующей разъединенным атомам: $\Psi_s = N_s\,\{\exp(-\beta r_a) + \exp(-\beta r_b)\}$, и с приближенной волновой функцией, соответствующей объединенному атому: $\Psi_u = N_u \times \{\exp[-\alpha(r_a + r_b)]\}$ (РЖХим, 1955, 8987). Приведен график зависимости МО M^2 от межъядерного расстояния (в случае точных волновых функций). В каждом из рассматриваемых электронных состояний МО оператора M^2 быстро возрастает с ростом R. При фиксированном R МО M^2 быстро убывает с возрастанием главного квантового числа. При значениях R, представляющих интерес, квантовое число l электрона в объединенном атоме является весьма хорошим приближенным квантовым числом и для электрона в молекулярном ионе водорода (по крайней мере в состояниях $2s\sigma_g$ и $3s\sigma_g$). Сопоставлена зависимость МО M^2 от R в состоянии $1s\sigma_g$, вычисленная с помощью приближенной функции разъединенных атомов (A), с помощью точной волновой функции ($Б$) и с помощью приближенной функции объединенного атома ($В$). Значительное отклонение кривых A и $В$ от кривой $Б$ показывает, что волновые функции, построенные в приближении разъединенных атомов и в приближении объединенного атома, описывают угловую часть волновой функции электрона недостаточно точно. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 18472. Т. Р.

21664. **Приближенное решение уравнения Томаса—Ферми для атомов и молекул. Часть II.** **Бринкман, Пеперзак** (Approximate solutions of the Thomas-Fermi equation for molecules. II. Brinkman H. C., Peperzak B.), Physica, 1955, **21**, № 1, 48—52 (англ.)

Метод приближенного решения ур-ния Томаса—Ферми, развитый в предыдущей части (РЖХим, 1954, 37321), применен к молекуле H_2O. Потенциал Томаса—Ферми представлен в виде суммы трех членов: $V = V_0(r_1) + V_H(r_2) + V_H(r_3)$, где r_1, r_2 и r_3 — расстояния соответственно от атомов O, H и H. Заменой переменных $\varphi_0(r_1) = (r_1/8e)\,V_0(r_1)$; $\varphi_H = (r_2/e)\,V_H(r_2)$ или $(r_3/e)\,V_H(r_3)$; $x_1 = r_1/\mu_0$; $x_2 = r_2/\mu_H$; $x_3 = r_3/\mu_H$; $\mu = (4\pi\sigma)^{-2/3}e^{-1}z^{-1/3}$ ур-ние Томаса—Ферми приводится к следующей системе трех приближенно линейных дифференциальных ур-ний: (1) $4\varphi_0''(x_1) = \sqrt{Ax_1^{6/5}} \times \varphi_0(x_1)\,x_1^{-5/6}$, (2) $\varphi_H''(x_2) = \sqrt{A'}\,\varphi_H(x_2)$, (3) $\varphi_H''(x_3) = \sqrt{A}\,\varphi_H(x_3)$, где $A = 16\varphi_0(x_1)/x_1 + \varphi_H(x_2)/x_2 + \varphi_H(x_3)/x_3$. Считая множитель $\sqrt{Ax_1^{6/5}}$ приближенно постоянным, а множитель $\sqrt{A}$ приближенно постоянным вблизи атомов H, найдены приближенные аналитич. решения этих ур-ний. Решение ур-ния (1): $\varphi(x_1) = C\sqrt{x_1}\,K_{6/7}\left(6/7\sqrt[4]{Ax_1^{6/5}}\,x^{7/12}\right)$, где $K_{6/7}$ есть модифицированная бесселева функция второго рода, порядка 6/7. $K_{6/7}$ найдена интерполяцией между функциями $K_{3/4}$ и K_1. Приближенно постоянный множитель $\sqrt{Ax_1^{6/5}}$ имеет здесь значение 2,7; C определяется так, чтобы потенциал вблизи ядра атома O совпадал с потенциалом Z/r_1. Дано и второе приближенное выражение функции $\varphi_0(x_1)$, получаемое приближенным решением ур-ния (1), считая приближенно постоянным множитель $\sqrt{Ax_1^{4/3}}$. В этом случае $\varphi(x_1) = C\sqrt{x_1}\,K_{3/4}\left(3/4 \times \sqrt[4]{Ax_1^{4/3}}\,x^{2/3}\right)$, где $\sqrt{Ax_1^{4/3}} = 2{,}6$ и $C = 2{,}49\,\sin(3/4\,\pi)/(\pi/2)$. Окончательные результаты, полученные с помощью указанных двух возможных приближенных функций $\varphi_0(x_1)$, отличаются незначительно. Решением ур-ний (2) и (3) является функция $\varphi(x) = Ce^{-\sqrt[4]{A}\,x}$, где $\sqrt{A} = 1{,}1$ и $C = 0{,}98$. С помощью найденного приближенного потенциала Томаса—Ферми вычислено распределение заряда в молекуле H_2O и приведены соответствующие графики. Доказывается, что все методы (в том числе и метод Томаса—Ферми), в которых распределение заряда электронов подчиняется ур-нию Пуассона, приводят к отсутствию электрич. дипольного момента у всех систем, состоящих из электронов и положительно заряженных ядер (для всех молекул). При доказательстве используются: ф-ла Грина, ур-ние Пуассона, граничные условия вблизи i-го ядра $V =$

$= Z_i/r_i$ и условие, чтобы $V(r)$ при $r \to \infty$ убывал быстрее, чем $1/r^2$. Т. Р.

21665. Несколько замечаний о структуре молекул NH_3 и PH_3. Колос (Some remarks on the structure of NH_3 and PH_3 molecules. Kolos Włodzimierz), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1554 (англ.)

При использовании связывающих молекулярных орбит, построенных по методу эквивалентных орбит в двухцентровом приближении (Pople J. A., Proc. Roy. Soc., 1950, A202, 323), вычислена зависимость полной энергии молекул NH_3 и PH_3 от угла α между связями. Энергия вычислена по ф-ле, выведенной ранее (Lennard-Jones J., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., 1950, **A202**, 166), при пренебрежении обменными членами, но с учетом «локальной энергии». В качестве атомных орбит использованы функции Слейтера. Соотношения между параметром гибридизации связывающих орбит ε_b или орбит неподеленных электронных пар ε_b и углом α между связями (или углом β между связью и орбитой неподеленной пары) найдены из условия взаимной ортогональности рассматриваемых орбит и имеют вид $\lambda^2 (\cos^2 \varepsilon_b + \sin^2 \varepsilon_b \cos \alpha) + 2\lambda\mu (S_s \cos \varepsilon_b + S_p \sin \varepsilon_b \cos \alpha) + \mu^2 S_H = 0$; $\lambda (\cos \varepsilon_b \cos \varepsilon_l + \sin \varepsilon_b \times \sin \varepsilon_l \cos \beta) + \mu (S_s \cos \varepsilon_l + S_p \sin \varepsilon_l \cos \beta) = 0$. Выбрано правдоподобное значение параметра полярности связи X — H λ/μ. Вычислена зависимость энергии молекулы от угла α. При значении эффективного заряда Z_H орбит атомов H, равном 1, минимум энергии не обнаружен. При различных значениях Z_H, бо́льших 1, найдены минимумы энергии при различных α. На основе анализа результатов автор утверждает, что как условие ортогональности орбит центрального атома, так и условие ортогональности локализованных молекулярных орбит не приводят к удовлетворительным соотношениям между параметрами гибридизации и углами α и β и что теория в рассматриваемом приближении переоценивает роль неподеленных электронных пар в определении структуры молекулы. В связи с результатами ранее опубликованных работ (РЖХим, 1955, 8996; 1956, 124) автор считает, что в приближенном рассмотрении молекул типа XH_n следует исходить скорее из значения α=90, чем из тетраэдрич. значения угла α. Т. Р.

21666. Сетчатая модель свободного электрона для сопряженных систем. I. Теория. Руденберг, Шерр (Free-electron network model for conjugated systems. I. Theory. Ruedenberg Klaus, Scherr Charles W.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 9, 1565—1581; исправление опечаток, J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 151 (англ.)

Обсуждается аналогия между расчетами альтернантных углеводородов на основе модели свободного электрона (СЭ) и упрощенным методом ЛКАО (Coulson, Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39). Рассматривается движение электрона в ящике длиной l и поперечным сечением ε^2 ($\varepsilon \ll l$). Значения энергии передаются выражениями $E_{x,y,z} = (h^2/8m) [(n/l)^2 + (m/\varepsilon)^2 + (m'/\varepsilon)^2]$, $n, m = 1,2\ldots$; $m' = 2, 4, 6\ldots$ При небольших энергиях возбуждения движение вдоль y и z остается в основном состоянии, так как $\varepsilon \ll l$ и можно рассматривать лишь продольное движение электронов. В теории ЛКАО тоже принимаются во внимание лишь «продольные возбуждения». Предельный переход $\varepsilon \to 0$ в СЭ делается лишь для удобства и вовсе не означает, что облако π-электронов бесконечно тонкое. Остов молекулы разбивается на ветви, каждой ветви соответствует своя текущая координата x_{Bi}. МО $\Phi(x)$ считается суммой $\Sigma_B \Phi_B(x)$, где $\Phi_B = \begin{cases} \Phi(x)_{x=x_B} \\ 0 \quad x \neq x_B \end{cases}$ (1). Движение π-электрона описывается ур-нием $[-(h^2/2m) \times (d^2/dx^2) + V(x)] \Phi(x) = E \Phi(x)$ независимо от формы его пути; показана справедливость ур-ния (1) в точках излома. Для точек разветвления (J) установлены условия: $\Phi_1(x_1) = \Phi_2(x_2) = \Phi_3(x_3)$ и $\Sigma_B (\partial\Phi_B/\partial x_B)_J = 0$ на концах $\Phi(x) = 0$. Показано сходство математич. расчета МО по СЭ и ЛКАО. Для этого вводится N-мерный (N — число атомов в молекуле) собственный вектор $\mathbf{\Phi}$ с компонентами $\Phi(1)\ldots\Phi(N)$, где $\Phi(P)$ значение $\Phi(x)$ у атома P. При $V(x) = \text{const}$ решение ур-ния $\Phi(x)$ имеет вид $\Sigma_B a_B \cos(kx_B + \delta_B)$ для каждого значения энергии $E = h^2p^2/2m$, где суммирование производится по всем ветвям. Каждая ветвь содержит, по крайней мере, два атома P и Q, поэтому между компонентами вектора $\mathbf{\Phi}$ и решением ур-ния устанавливается однозначное соответствие: $\text{tg}\, \delta_B = [(1 + \cos kD)/ \sin kD] [\Phi_B(P) - \Phi_B(Q)] / [\Phi_B(P) + \Phi_B(Q)]$, $a^2_B = [\Phi^2_B(P) + \Phi^2_B(Q) - 2\cos(kD) \cdot \Phi_B(P)\Phi_B(Q)$, D — межатомное расстояние. Используя соотношение $\Phi_B(x + \xi) = \cos k\xi \cdot \Phi_B(x_B) + k^{-1} \sin k\xi (d\Phi_B/dx_B)_{x_B}$, получают для трех атомов P_{-1}, P_0, P_{+1} с координатами $X_B - D$, X_B, $X_B + D$ соотношение $\Phi_B(P_{-1}) - 2\cos kD \Phi_B(P_0) + \Phi_B(P_{+1}) = 0$. Если P_0 — крайний атом, то $\Phi(P_{-1}) = 0$ и соотношение перейдет в $-2\cos kD \Phi_B(P_0) + \Phi_B(P_{+1}) = 0$. Для точки разветвления J, где около P_0 три атома P_1, P_2, P_3, получим $\Phi(P_1) + \Phi(P_2) + \Phi(P_3) - 3\cos kD\, \Phi(P_0) = 0$. Таким образом, для определения N компонент вектора $\mathbf{\Phi}$ имеем систему N однородных линейных ур-ний. В матричной форме: $F\mathbf{\Phi} = 0$. Вводится диагональная матрица $T/T_P = 1$, если P — не точка разветвления, и $T_P = {}^2/_3$, если P точка разветвления, вектор $\varphi = \sqrt{D} T^{-1} \mathbf{\Phi}$ и матрица $F = TFT + I$, где $f = 2\cos kD$. Тогда получается $F\varphi = f\varphi$, что совпадает с системой ур-ний теории ЛКАО. Единственная разница в матрице $F = \sqrt{{}^2/_3}$ состоит в коэфф. при точках разветвления. Вводятся по аналогии с числом электронов у атома q и порядком связи P в теории ЛКАО — величины $a'(P) = \sum_n g_n \int_{M-}^{M+} dx\, \Phi^2_n(x)$ и $b'(PQ) = \sum_n g_n \int_P^Q dx \Phi^2_n(x)$, где $M-$ и $M+$ — точки на расстоянии $D/2$ от атома P, а $g_n = 0, 1, 2$ в зависимости от числа электронов на уровне Φ_n. При конкретных расчетах, для сравнения с q и P теории ЛКАО в СЭ берутся более простые величины: $a(P) = \sum_n g_n \Phi^2_n(P) DT^{-2}_P$; $b(P, Q) = \sum_n g_n \Phi^2_n(M) D$. Доказывается теорема о равномерном распределении π-электронов, имеющая место и в теории ЛКАО. В качестве примера расчета по СЭ в матричной форме приводится расчет молекулы стильбена. Э. Б.

21667. Метод «атомов в молекулах» Моффитта. Араи (Moffitt の Atoms in Molecules の方法について. 荒井正), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, 1955, **10**, № 3, 74—78 (япон.)

Изложение метода «атомов в молекулах» (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, **A210**, 224). Т. Р.

21668. Расчеты молекул. Часть III. Видоизменение простого полуэмпирического метода молекулярных орбит. Гудман, Шалл (Molecular calculations. III. A modification of the naive semiempirical MO method. Goodman Lionel, Shull Harrison), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 33—43 (англ.)

Простой полуэмпирич. метод МО в применении к молекулам сопряженных углеводородов дополнен путем введения интегралов взаимодействия электронов, используя ф-лы из метода самосогласованных МО (Roothaan C. C. J., Revs Mod Phys., 1951, **23**, 69). Таким образом, разработан видоизмененный полуэмпирич. метод МО для рассмотрения сопряженных молекул и монозамещ. производных последних. В качестве примера применения метода рассчитаны уровни энергии в молекулах этилена, бензола и *транс*-бутадиена. Получены удовлетворительные результаты. Вычислительная работа по сравнению с методом АСМО значительно сокращается. Исследовано «резонансное» и «индуктивное» влияния заместителя на свойства молекулы сопряженного углеводорода, частные случаи которого описываются ф-лами Коулсона и Лонгет-Хиггинса (Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39) и Матсена (Matsen F. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5243). «Резонансное» и «индуктивное» влияния оказываются далеко не аддитивными. В случае сильного «резонансного» взаимодействия заместителя с молекулой альтернантного углеводорода нельзя пренебрегать также и «индуктивным» влиянием заместителя на частоту электронного перехода. В случае же слабого «резонансного» взаимодействия «резонансное» смещение частоты все же доминирует, так как «индуктивный» эффект стремится к нулю быстрее «резонансного». Энергия ионизации молекулы в случае слабого «резонансного» эффекта сильно зависит от «индуктивного» эффекта, и наоборот: в случае сильного «резонансного» эффекта «индуктивный» эффект мало отражается на величине потенциала ионизации. В соответствии с этим указаны способы определения значения эмпирич. «индуктивного» параметра δ в зависимости от экспериментально наблюдаемой ситуации. Т. Р.

21669. Энергия ортолокализации для метил-1,2-бензантраценов. Накадзима (Ortho-localisation energies for methyl-1 : 2 benzanthracenes. Nakajima Takeshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 428—432 (англ.)

Исходя из соответствия между реакционной способностью связи и энергией ее ортолокализации (ЭОЛ) рассматривается влияние метилирования на ЭОЛ и на реакционную способность связи 3—4 в 1,2-бензантрацене. ЭОЛ связи 3—4, равная энергии превращения рассматриваемой связи в двойную связь, равна ЭОЛ $= \varepsilon(R') + \varepsilon(=) - \varepsilon(R)$, где $\varepsilon(=)$ — энергия двойной связи; $\varepsilon(R)$ и $\varepsilon(R')$ — π-электронные энергии молекул 1,2-бензантрацена и «остаточной молекулы», полученной из нее при локализации необходимого для данного типа р-ции числа π-электронов в связи 3—4. Энергия ортолокализации рассматриваемой связи в молекуле метил-1,2-бензантрацена равна $(ЭОЛ)_r = \varepsilon(R'S) + \varepsilon(=) - \varepsilon(R, S)$, где $\varepsilon(RS)$ и $\varepsilon(R'S)$ — энергии π-электронов в метил-1,2-бензантрацене и в соответствующей «остаточной молекуле». Индекс r указывает место присоединения метильной группы. Разность величин $(ЭОЛ)_r$ и ЭОЛ дает изменение энергии ортолокализации связи 3—4, обусловленное изменением энергии π-электронов в результате метильного замещения. Вклад индуктивного эффекта в $\Delta\,(ЭОЛ)_r$ равен $(q_r' - q_r)\,\delta\alpha_r + (^1/_2)(\pi_{rr}' - \pi_{rr})\,\delta\alpha_r^2$, где $\delta\alpha_r$ — изменение кулоновского интеграла r-го атома в результате присоединения метильной группы, а q_r, q_r' и π_{rr}, π_{rr}' — π-электронный заряд и поляризуемость r-го атома в исходной молекуле 1,2-бензантрацена и в соответствующей «остаточной молекуле». Изменение ЭОЛ связи 3—4, обусловленное метилированием, вычисляется по приведенным ф-лам с помощью стандартного метода ЛКАО при пренебрежении интегралами неортогональности. Различным образом, выбирая число π-электронов, локализованных на связи 3—4, вычислено $\Delta\,(ЭОЛ)_r$ этой связи для гомолитич. и для гетеролитич. р-ций. $(ЭОЛ)_r$ для гомолитич. р-ций при пренебрежении индуктивным эффектом оказываются отрицательными (за исключением случая $r = 3'$), а для гетеролитич. р-ций — положительными. Экспериментально наблюдается возрастание скорости присоединения OsO_4 к рассматриваемой связи. Гетеролитич. $(ЭОЛ)_r$ находятся в хорошем согласии с эксперим. скоростями присоединения OsO_4 и с канцерогенной способностью различных метил-1,2-бензантраценов. Автор приходит к выводу, что для замещ. углеводородов критерием реакционной способности связи следует считать значение гетеролитич. энергии ортолокализации. Т. Р.

21670. Учет неортогональности атомных орбит в расчетах гетероциклических молекул по методу молекулярных орбит. Дейвис (The inclusion of overlap in molecular orbital calculations on heterocyclic molecules. Davies D. W.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 4, 449—457 (англ.)

Исследуется влияние учета интегралов неортогональности атомных орбит в методе МО — ЛКАО. Производится расчет следующих гетероциклич. молекул: пиридина, пиридазина, пиримидина, пиразина и *симм*-триазина 1) по методу ЛКАО без учета интегралов неортогональности (Longuet-Higgins H. C., Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., 1947, **43**, 87) и 2) по методу ЛКАО с учетом интегралов неортогональности. Приняты следующие соотношения, связывающие интегралы по различным атомным орбитам: $\alpha_{N,N} = \alpha_{C,C} + \nu_\beta = \alpha_{C,C} + \nu'\gamma$; $\beta_{C,N} = \rho_1\beta_{C,C}$; $\alpha_{CN,CN} = \alpha_{C,C} + k_1\nu\beta = \alpha_{C,C} + k_1\nu'\gamma$; $\gamma_{C,N} = \rho_1\gamma_{C,C}$; $\alpha_{CN_2,CN_2} = \alpha_{C,C} + k_2\nu\beta = \alpha_{C,C} + k_2\nu'\gamma$; $\beta_{N,N} = \rho_2\beta_{C,C}$; $\gamma_{N,N} = \rho_2\gamma_{C,C}$, где индексы C; N; CN; CN_2 обозначают: атом C, связанный с двумя атомами C; атом N, связанный с двумя атомами C; атом C, связанный с одним атомом C и с одним атомом N; атом C, связанный с двумя атомами N. Используются значения: $k_1 + {}^1/_8$, $k_2 = {}^1/_4$, $\rho_1 = \rho_2 = 1{,}2$ в расчетах без учета интегралов неортогональности (ИНО) параметр ν принят равным 0,58, в расчетах с учетом ИНО принято $\nu' = 0{,}535$. ИНО для всех соседних атомных орбит приняты равными 0,25 и равными нулю для всех несоседних атомных орбит. Вычислены: энергии МО, с помощью которых найдены энергии первых полос поглощения и энергии делокализации; орбитальные коэфф., с помощью которых найдены π-электронные заряды атомов, дипольные моменты, порядки связей, индексы свободных валентностей и электронные плотности на верхней занятой МО. Результаты расчетов, произведенных с учетом и без учета интегралов неортогональности, весьма сходны. Ввиду небольших разностей энергий МО, вычисленных с учетом ИНО и без учета последних, разработан метод возмущений для нахождения энергий МО, соответствующих учету ИНО, по значениям энергии МО, найденных без учета ИНО. Сравнение с экспериментом показывает, что вычисленные максимумы (минимумы) полной π-электронной плотности правильно указывают места присоединения электрофильного (нуклеофильного) реагента. В то же время максимумы и минимумы пространственной плотности π-электронов на высшей занятой МО находятся в плохом соответствии с наблюдаемыми местами присоединения. Т. Р.

21671. О соединениях, содержащих кольцо симметричного триазина. Сообщение I. *Симм*-триазин. Паолони (Sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica. Nota I. La s-triazina. Paoloni

Leonello), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 7—8, 729—734 (итал.)

Молекула *симм*-триазина (I) исследовалась методом молекулярных орбит. Молекула I рассматривалась как система из 6 π-электронов на 6 атомных орбитах. Молекулярная диаграмма характеризуется значениями $q_C = 0{,}759$, $q_N = 1{,}241$, $p_{CN} = 0{,}649$, расчет длины связи C — N дает 1,338 A в хорошем согласии со значениями, измеренными для меламина и циануровой к-ты. Энергетич. уровни характеризуются значениями $k = (\alpha - E)/\beta$ $-2{,}7223$, $-1{,}7440$, $+0{,}3440$, $+0{,}3440$ и $+1{,}3223$; соответетвующие молекулярные орбиты: $\Psi_1 = 0{,}4375\,(\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}3767\,(\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6)$ (1, 3, 5 — атомы N, 2,4,6 — атомы C), $\Psi_2 = 0{,}3275\,(2\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_5) - 0{,}2437\,(2\varphi_4 - \varphi_2 - \varphi_6)$, $\Psi_3 = 0{,}4221\,(\varphi_2 - \varphi_6) + 0{,}5673\,(\varphi_3 - \varphi_5)$, $\Psi_4 = 0{,}5673\,(\varphi_2 - \varphi_6) - 0{,}4221\,(\varphi_3 - \varphi_5)$, $\Psi_5 = 0{,}2437\,(2\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_5) + 0{,}3275\,(2\varphi_4 - \varphi_2 - \varphi_6)$, $\Psi_6 = 0{,}3767\,(\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5) - 0{,}4375\,(\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6)$. «Энергия резонанса» $E_R = E_\pi - E_{loc} = (6\alpha + 12{,}42\beta) - (6\alpha + 10{,}46\beta) = 1{,}96\beta$. Наличие отрицательных зарядов на атомах N и положительных на атомах C объясняет легкость гидролиза и нестабильность I в водн. р-рах, его способность образовывать комплексы с $AgNO_3$, $HgCl_2$ и т. д. Обсуждается электрофильное замещение у I. М. В.

21672. **Пересмотр молекулярных диаграмм пиридина и пиррола.** Сенент, Эрраэс, Ихеа, Эстеве (Revison de los diagramas moleculares de piridina y pirrol. Senent S., Herráez M. A., Igea J., Esteve J.), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, B 51, № 2, 91—100 (исп.; резюме англ.)

Предложен метод вычисления поправок к кулоновскому и резонансному интегралам для атома азота в пиридине (I) и пирроле (II). Поправки вычисляются из эксперим. значений «энергий резонанса». Исходя из длин связей и динамич. коэфф., авторы принимают $E_{C=C} = -59{,}6$ *ккал/моль*, $E_{C=N} = -40{,}7$ *ккал/моль*. Аддитивная энергия I, отвечающая ф-ле Кекуле, $-212{,}3$ *ккал/моль*, «энергия резонанса» $-27{,}9$ *ккал/моль*. Энергетич. уровни $Q + 1{,}965\beta$, $Q + 1{,}075\beta$, $Q + 1{,}000\beta$, $Q - 0{,}673\beta$, $Q - 1{,}000\beta$, $Q - 1{,}852\beta$. Молекулярная диаграмма I: электронные плотности N 1,248, C_2 0,905, C_3 1,0005, C_4 0,932; порядок связи N — C_2 0,623, C_2 — C_3 0,696, C_3 — C_4 0,656; индексы свободной валентности C_2 0,412, C_3 0,390, C_4 0,420. Отсюда следует дипольный момент 2,20 — 2,25*D* (опыт 2,22*D*), $\lambda_{макс}$ длинноволновой полосы поглощения 2900A, также в соответствии с опытом. Для II уровни энергии $Q + 1{,}660\beta$, $Q + 0{,}618\beta$, $Q + 0{,}501\beta$, $Q - 0{,}730\beta$, $Q - 1{,}618\beta$; электронные плотности N 1,822, C_2 1,041, C_3 1,048; порядок связей N — C_2 0,350, C_2 — C_3 0,842, C_3 — C_4 0,496, индексы свободной валентности C_2 0,540, C_3 0,394. Дипольный момент 1,64 — 1,80*D* (опыт 1,78 — 1,83*D*). М. В.

21673. **Расчет длин связей в некоторых циклических соединениях. Часть II. Бензантрон, ацедиантрон и флавантрон.** Гудуин (Calculated bond lengths in some cyclic compounds. Part II. Benzanthrone, acedianthrone, and flavanthrone. Goodwin T. H.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1689—1694 (англ.)

Приведены результаты расчета энергетич. уровней, π-электронных зарядов атомов, порядков и длин связей в бензантроне (I), ацедиантроне (II) и флавантроне (III). Расчеты произведены методом молекулярных орбит (L_1) с помощью приемов, разработанных в предыдущей части (сообщение I, РЖХим, 1956, 18477). Порядки и длины связей в I вычислены также методом валентных схем. Найдены значения L_1 (A): I 1—2 1,386; 1—6 1,394; 2—3 1,391; 3—4 1,384; 4—5 1,406; 5—6 1,416; 5—16 1,479; 6—17 1,484; 7—8 1,420; 7—12 1,431; 7—16 1,440; 8—9 1,381; 8—17 1,486; 9—10 1,397; 10—11 1,374; 11—12 1,421; 12—13 1,423; 13—14 1,376; 14—15 1,400; 15—16 1,392; 17—18 1,188; II 1—2 1,387; 1—14 1,384; 2—3 1,389; 3—4 1,486; 3—12 1,413; 4—5 1,485; 4—16 1,195; 5—6 1,395; 5—10 1,413; 6—7 1,389; 7—8 1,389; 8—9 1,399; 9—10 1,427; 9—18 1,476; 10—11 1,471; 11—12 1,467; 11—15 1,399; 12—13 1,403; 13—14 1,381; 15—18 1,440; III 1—2 1,374; 1—20 1,379; 2—3 1,412; 2—15 1,438; 3—4 1,382, 4—5 1,397; 5—6 1,485; 5—14 1,409, 6—7 1,486; 6—16 1,194; 7—8 1,392; 7—12 1,411; 8—9 1,387; 9—10 1,389; 10—11 1,384; 11—12 1,401; 12—13 1,455; 13—14 1,487; 14—15 1,430; 15—18 1,433. Найденные методом молекулярных орбит длины связей 5—16, 6—17 и 8—17 меньше длины простой связи C — C, в то время как в первом приближении метода валентных схем указанные связи являются простыми. В периферийных цепочках, соединяющих атомы 5 и 6, 8 и 12, 12 и 16, наблюдается слабая альтернантность длин связей. π-Электронные заряды атомов от 1 до 18 носят явно выраженный альтернантный характер, иллюстрируя правило Коулсона и Лонгет — Хиггинса (Proc. Roy. Soc., 1947, **A192**, 16). Однако хим. свойства молекулы не отражают непосредственно распределение π-электронов в молекуле. Анионные реагенты присоединяются преимущественно к атому 9, а катионные реагенты — к атому 13. В то же время атомы 9 и 13 оба являются электронодефицитными (π-электронные заряды их равны соответственно 0,964 и 0,978). Для ацедиантрона L_2, вычисленные методом молекулярных орбит, хорошо согласуются с опытными, кроме связи 15—18. Отклонение объясняется тем, что данный расчет не учитывает особенностей гибридизации в центральных пятиугольных кольцах. Однако автор считает маловероятным, чтобы учет особенностей гибридизации привел к увеличению расчетной длины связи от 1,44 до 1,53 A (до миним. допустимой эксперим. длины связи). На основе результатов, полученных в данной работе, сделан вывод, что используемый метод позволяет вычислить длины связей в циклич. углеводородах, содержащих не более 2 гетероатомов на 14 атомов углерода, с точностью до 0,03A. Т. Р.

21674. **Электронные орбиты, форма и спектры многоатомных молекул. Часть VIII. Пятиатомные молекулы: CH_3J. Часть IX. Шестиатомные молекулы: этилен.** Уолш (The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part VIII. Pentatomic molecules: CH_3J. Part IX. Hexatomic molecules: ethylene. Walsh A. D.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2321—2329 (англ.)

Сообщение VIII. Рассмотрено образование молекулярных энергетич. уровней основного состояния молекулы CH_3J путем суперпозиции орбит группы CH_3 (РЖХим, 1956, 15275) с тремя 5*p*-орбитами атома J, расщепленными в поле группы CH_3 на $5p\sigma\,(a_1)$ и на дважды вырожденную $5p\pi\pi\,(e)$. Орбиты возбужденного состояния CH_3J имеют вид: 1) $\{[C\,(\text{гибридная}) - \mu J \times (5p)] + \zeta\, J\,(6s)\}\,(a_1)$ и 2) $[C\,(\text{гибридная}) - \mu\, J\,(5p)] - \eta\, J\,(6s)\,(a_1)$, μ, η и ζ — множители, характеризующие полярность орбиты. При уменьшении угла HCH от 120° до 90° доля 6*s*-орбиты атома J в 1-й орбите уменьшается, а во 2-й увеличивается, при этом разрыхляющий характер 1-й орбиты возрастает, 2-й уменьшается. Пер_

вая полоса поглощения CH_3J с максимумом ~ 2500 А непрерывна, так как переход на орбиту 1 сопровождается уменьшением угла НСН и приводит к диссоциации молекулы. Следующие две близкие системы полос поглощения с максимумами ~ 1800 и 2000А интерпретируются как переход на орбиту 2. Расщепление объясняется преобладанием в тяжелом атоме J (J, j) вместо (Λ, S)-связи. При этих переходах: $(5p\pi)^4 \rightarrow (5p\pi)^3$, $^2\Pi_{1/2}$ [J (6s) σ] и $(5p\pi)^4 \rightarrow (5p\pi)^3$, $^2\Pi_{3/2}$ [J (6s) σ] угол НСН также уменьшается, причем С—J разрыхляющий характер ослабляется, и возбужденное состояние устойчиво.

Сообщение IX. Молекулярные орбиты этилена (группа симметрии V_h) строятся как линейные комбинации орбит групп CH_2 (симметрия C_{2v}), принадлежащие к различным представлениям группы V_h. Приведена диаграмма, в которой сопоставляются орбиты изоэлектронных молекул O_2, CH_2O и C_2H_4. Так как электроны разрыхляющих орбит b_2 групп CH_2 находятся в C_2H_4 дальше друг от друга, чем соответствующие $2p\pi$-электроны молекулы O_2, то их отталкивание гораздо слабее, чем отталкивание неподеленных пар электронов молекулы O_2 в синглетном состоянии, приводящее к триплетному основному состоянию O_2. Поэтому основное состояние C_2H_4 — синглетно, в отличие от O_2. Триплетное состояние C_2H_4 должно лежать сравнительно близко по энергии к основному состоянию. Это же отталкивание разрыхляющих орбит приводит к повороту групп CH_2 друг относительно друга на $\pi/2$ в первом возбужденном состоянии, когда ослабляется π-связь С — С, обусловливающая плоскую форму молекулы в основном состоянии. Заключения о форме возбужденного состояния C_2H_4 подтверждаются сведениями о форме основного состояния молекулы N_2H_4, имеющей на два электрона больше. Считается, что форма молекулы с n электронами в первом возбужденном состоянии совпадает с формой молекулы, имеющей $n+1$ или $n+2$ электрона, в основном состоянии. В спектре C_2H_4 ожидается проявление следующих колебательных частот: валентного колебания С — С ($\nu_2 a_g$), крутильного $CH_2 — CH_2$ ($\nu_4 a_4$) неплоских деформационных колебаний ($\nu_7 b_{1u}$ и $\nu_8 b_{2g}$), плоских деформационных колебаний групп CH_2 как целого ($\nu_{10} b_{2u}$ и $\nu_6 b_{1g}$), деформационных колебаний НСН ν_3 и ν_{12} и валентного колебания С—Н, так как силовая постоянная С — Н связи меняется при переходе в возбужденное состояние. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 18480. Э. Б.

21675. Электронные орбиты, форма и спектры многоатомных молекул. Часть X. Замечание о спектре бензола. Уолш (The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part X. A note on the spectrum of benzene. Walsh A. D.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2330—2331 (англ.)

Обсуждаются причины появления большого числа частот неполно-симметричных колебаний в УФ-спектре бензола, в частности, частоты колебания e_g^+, взаимодействие с которым снимает запрет с первого синглет-синглетного перехода. Автор полагает, что определенные колебания появляются в спектре «в ответ» на изменение возвращающих сил при электронном возбуждении. Возможность классификации уровней на основании симметрии D_{6h} показывает, что симметрия молекулы в возбужденном состоянии в основном сохраняется. Предполагается, что при переходе в первое возбужденное состояние бензола имеют место такие же изменения, как при возбуждении этилена (см. предыдущий реф.). Вследствие удлинения связей С — С появляются колебания a_{1g}(С); вследствие удлинения связей С — Н появляются колебания a_{1g} (Н). Переход к пирамидальному расположению трех связей атома С и закручивание связей С — С вызывает появления колебаний a_{2u}, b_{2g}(С), b_{2g}(Н), e_u^+, (С), e_u^+(Н) и e_g^-, т. е. всех неплоских деф. кол. молекулы C_6H_6. Вследствие движения атомов С в сторону от плоскости σ_v и искажения валентных углов должны появиться плоские деф. кол. e_g^+. Действительно, все эти колебания проявляются в поглощении синглет-синглет или эмиссии триплет-синглет. Наличие этих колебаний, по мнению автора, подтверждает предположение о перечисленных изменениях формы молекулы при возбуждении. Колебание e_g^+ появляется по тем же причинам, как и колебание $\nu_6 e$ в спектре CH_3J или $\nu_5 b_2$ в спектре CH_2O, а колебание b_{2g} по тем же причинам, как и колебание $\nu_2 a_1$ в CH_3J и $\nu_6 b_1$ в CH_2O. При анализе спектра бензола следует учитывать не только π-электроны, но и все остальные. М. Д.

21676. Цветность красителей ряда трифенилметана и акридина. Кон (Colours of triphenylmethane- and acridine-type dyes. Kon Hideo), Sci. Repts, Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 2, 171—174 (англ.)

Метод свободного электрона, примененный ранее при рассмотрении электронного строения порфина и тетрагидропорфина (Nakajima T., Kon H., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 750), использован для расчета электронных спектров красителей ряда трифенилметана и акридина. Влияние гетероатома учитывалось введением в поле молекулы потенциальной ямы, глубиной 31 000 $см^{-1}$ для SNH_2 и 24 000 $см^{-1}$ для $N(CH_3)_2$. Расстояние С — С было принято, как ранее (см. ссылку), равным 1,37 А. Рассчитанные значения энергии первого перехода для n-розанилина, кристаллвиолета, диметиламино-n-розанилина, акридина оранжевого и профлавина (соответственно 16 100, 14 700, 15 100, 18 400 и 19 600 $см^{-1}$) хорошо согласуются с эксперим. данными. В. А.

21677. Матричные элементы операторов дипольной скорости и дипольного момента для π-электронных систем и взаимодействие конфигураций. Вулфсберг (Dipole velocity and dipole length matrix elements in π electron systems and configuration interaction. Wolfsberg Max), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 793—795 (англ.)

Производится проверка выполнения равенств, связывающих матричные элементы операторов дипольной скорости и дипольного момента, для первых электронных переходов в некоторых π-электронных системах, используя для вычисления матричных элементов приближенные волновые функции. Если Ψ_a и Ψ_b являются собственными функциями гамильтониана H, соответствующими собственным значениям E_a и E_b, то матричный элемент оператора дипольного момента $\sum_j \mathbf{r}_j$ и оператора дипольной скорости $\sum_j \partial / \partial \mathbf{r}_j$ связаны равенством $\int \Psi_a^* \sum_j \mathbf{r}_j \Psi_b \, d\tau = [1/(E_b - E_a)](h^2/4\pi^2 m) \times \int \Psi_a^* \sum_j (\partial / \partial \mathbf{r}_j) \Psi_b \, d\tau$ (1). Для произвольных функций ψ_a и ψ_b имеет место соотношение: $\int \psi_a^* \sum_j \mathbf{r}_j \psi_b \, d\tau = [1/(H_{bb} - H_{aa})][(h^2/4\pi^2 m) \int \psi_a^* \sum_j (\partial / \partial \mathbf{r}_j) \psi_b \, d\tau - \sum_{m \neq b} H_{bm} \int \psi_a^* \sum_j \mathbf{r}_j \psi_m \, d\tau + \sum_{n \neq a} H_{an}^* \int \psi_n^* \sum_j \mathbf{r}_j \psi_b \, d\tau]$ (2), где функции ψ_m и ψ_n (вместе с ψ_a и ψ_b) образуют полные ортонормированные системы. Взяв в качестве Ψ_a и Ψ_b приближенные π-электронные волновые функ-

ции (Graig D. P., Proc. Roy. Soc., 1950, **A202**, 498; Parr R. G., Crawford B. L., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 526), произведена проверка точности, с которой выполняется соотношение (1) для перехода $^1A_{1g} - {}^1B_{3u}$ в этилене и для переходов $^1B_{2g} - 1^1E_u$, $^1A_{1g} - 1^1E_u$ в циклобутадиене. Расчеты выполнены с приближенными волновыми функциями, найденными как без учета, так и с учетом взаимодействия конфигураций. Результаты расчета показывают, что учет взаимодействия конфигураций приводит к значительным изменениям значений матричных элементов и к повышению точности, с которой приближенные волновые функции удовлетворяют соотношению (1). Аналогично проверена точность выполнения соотношения (2), взяв в качестве ψ_a и ψ_b одноконфигурационные волновые функции и ограничивая суммы по m и по n конфигурациями, составленными (по методу ЛКАО) с учетом только $2p\pi$-орбит атомов С. Рассмотрены электронные переходы: $^1A_{1g} - {}^1B_{3u}$ (этилен); $^1B_{2g} - 1^1E_u$, $^1A_{1g} - 1^1E_u$, $^3A_{2g} - 1^3E_u$, $^3A_{2g} - \mathrm{II}^3E_u$ (циклобутадиен); $^1A_{1g} - {}^1E_u$ (бензол); приближенные волновые функции заимствованы из работы: Parr и др., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1561. Ошибка в выполнении соотношения (2) не превосходит 20%. Т. Р.

21678. Вклады ионной и ковалентной структуры в водородную связь. Часть I и II. К о у л с о н, Д а н и э л ь с с о н (Ionic and covalent contributions to the hydrogen bond. Part I, II. C o u l s o n C. A., D a n i e l s s o n U.), Arkiv fys., 1954, **8**, № 3, 239—255 (англ.)

Сообщение I. Произведены полуколич. расчеты относительных весов $\omega_i = C_i^2$ $(i = 1,2,3)$ структур **I** $\diagdown$O — H O$<$, **II** $\diagdown\bar{\mathrm{O}}\ \overset{+}{\mathrm{H}}$ O$<$, **III** $\diagdown\bar{\mathrm{O}}$ H — $\overset{+}{\mathrm{O}}<$ в волновой функции $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3$ водородной связи $\diagdown$O — H... ... O$<$. Влиянием групп, присоединенных к атомам O, пренебрегается. Для нахождения весовых коэфф. ω_1, ω_2 и ω_3 сделаны следующие допущения. 1. Предполагается, что дипольный момент короткой связи O — H в группе O — H. . . O равняется дипольному моменту μ связи O — H в молекуле H_2O в парах воды. При пренебрежении дипольным моментом структуры **I** это приводит к условию $[\omega_2/(\omega_1 + \omega_2)] \cdot 2eL_1 \cdot \cos(\theta/2) = \mu$, где L_1 — длина короткой связи O — H, а $\theta \approx 105°$. 2. Рассмотрено два возможных варианта второго основного допущения. *А*) Считается, что длина L_1 и порядок p_1 короткой связи O — H в структуре **I**, а также длина L_2 и порядок p_2 длинной связи в структуре **III** удовлетворяют соотношению Паулинга (Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 542). При использовании приближенного соотношения $\omega_1 : \omega_3 = p_1 : p_2$ получено: $\omega_1/\omega_2 = \exp[(L_2 - L_1)/2C$, где $2C = 0{,}2995$А (найдено из данных для алмаза, этилена и ацетилена). *Б*) Предполагается, что энергия ковалентной связи между атомами O и H в структурах **I** и **III** описывается одной и той же функцией Морзе: $E(L) = D\{\exp[2a(L_e - L)] - 2\exp[a(L_e - L)]$, где L — длина связи O — H, L_e — равновесное расстояние; предполагается также, что весовые коэфф. ω_1 и ω_3 пропорциональны соответствующим энергиям ковалентных связей. В обоих случаях (*А* и *Б*) рассчитаны значения ω_1, ω_2 и ω_3 как функции от L_1 для двух фиксированных значений расстояния $L_1 + L_2 = 2{,}5$ А и $L_1 + L_2 = 2{,}8$ А. Значения ω_1, ω_2 и ω_3 (в %; $L_1 = 1$ А) равны соответственно (первая цифра — вариант *А*, вторая — вариант *Б*): при $L_1 + L_2 = 2{,}5$А 60,3, 50,2; 28,4, 23,6; 11,3, 26,2; $L_1 + L_2 = 2{,}8$А 64,9, 56,8; 30,6, 26,7; 4,5 16,5. Авторы считают, что вариант *Б* приводит к заведомо преувеличенному весу структуры **III**, давая таким образом верхнюю границу коэфф. ω_3. По полученным данным длинные водородные связи имеют, в основном, электростатич. характер, роль структур с ковалентной связью между H и далеким атомом O (ω_3) возрастает при сближении атомов H. . . O, так что для коротких водородных связей чисто электростатич. модель неприемлема.

Сообщение II. Продолжение приближенного квантовомеханич. исследования системы O — H. . . O. Волновые функции Ψ_1, Ψ_2 и Ψ_3 структур **I**, **II** и **III**, введенных в I части, взяты в виде: $\Psi_1 = N_1[\mathrm{Det}\{A\bar{H}B\bar{B}\} - \mathrm{Det}\{\bar{A}HB\bar{B}\}]$; $\Psi_2 = N_2\,\mathrm{Det}\{A\bar{A}B\bar{B}\}$; $\Psi_3 = N_3[\mathrm{Det} \times \{A\bar{A}H\bar{B}\} - \mathrm{Det}\{A\bar{A}\bar{H}B\}]$, *A* и *B* — орбиты атома O, *H* — орбита атома H. Наличие (отсутствие) черты над буквой обозначает ориентацию спина. Нахождение коэфф. c_i в приближенной волновой функции $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3$ рассматриваемой системы сводится к решению векового ур-ния третьей степени. Интегралы неортогональности и обменный интеграл орбит *A* и *B* пренебрегаются. Расчет выполнен для двух выборов орбит атомов O: 1) негибридные функции Слейтера; 2) тетраэдрич. гибридные орбиты, составленные из функции Слейтера. Матричные элементы оператора *H* вычислены с помощью полуэмпирич. приемов. Решением векового ур-ния найдены: электронная энергия *E* и весовые коэфф. ω, как функции от расстояния O — H (L_1) для различных фиксированных расстояний O. . . O: $L_1 + L_2 = 2{,}50$; 2,65; 2,80А. Из минимума $E(L_1)$ найдены равновесные расстояния L_{1e}. Вычислено также растяжение связи O—H, равное $L_{1e} - L_e$, где $L_e = 0{,}97$А есть длина связи O—H при отсутствии водородного мостика; значение полной энергии связи системы O — H. . . O (E); энергия диссоциации водородной связи $D = E - 110{,}2$ *ккал/моль*; значения весовых коэфф. $\omega(L_{1e})$. Отмечая полуэмпирич. характер произведенного расчета, авторы считают все же несомненными следующие выводы: 1) подтверждается существенно электростатич. характер связи O. . . H; 2) равновесное расстояние O — H и энергия водородной связи увеличиваются с уменьшением расстояния O...O; 3) при закрепленных ядрах O смещение протона в сторону более удаленного атома O сопровождается быстрым возрастанием ковалентного характера связи O...H; 4) учет гибридизации орбит атомов O в данном приближении мало влияет на численные результаты; 5) несмотря на существенный электростатич. характер водородной связи, ее энергия плавно возрастает с увеличением веса ковалентной структуры O. . . H — O. Т. Р.

21679. Константы ионизации гуанидина и алкилгуанидина. О у э н (The ionization constants of guanidine and alkyl guanidines. O w e n A. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 8, 797 (англ.)

С помощью метода молекулярных орбит произведен расчет молекулы гуанидина (**I**), однозарядного $[H_2N - C(=NH_2) - NH_2]^+$ (**II**) и двузарядного $[H_2N - C \cdot (=NH_2) - NH_3]^{2+}$ (**III**) катионов, и полученные результаты использованы для теоретич. интерпретации констант ионизации этих соединений. Используя значения кулоновских интегралов для атомов α' (для $=N-$), α'' (для $>N-$) и α''' [для $C(-N)$]: $\alpha' = \alpha + 0{,}5\beta_{CC}$; $\alpha'' = \alpha + \beta_{CC}$; $\alpha''' = \alpha + 0{,}3\beta_{CC}$: $\beta_{CN} = \beta_{CC}$ (где β_{rs} — резонансный интеграл между атомными орбитами φ_r и φ_s); принимая $r_{C-N} = 1{,}34$А и пренебрегая сверхсопряжением группы $-N^+H_3$ с остальной частью молекулы, автор вычислил энергию резонанса для **I**, **II** и **III** соответственно 1,18β, 1,41β и 0,79β. Для процесса **III** + **I** → **II** (1) работа переноса протона рассматривается как состоящая из 3 частей: $\Delta\omega_1$ — обусловленная чисто электростатич. силами, $\Delta\omega_2$ — изменением энергии ре-

2*

зонанса и $\Delta\omega_3$ — обусловленная строением ионизирующей группы. При учете только $\Delta\omega_1$ для $\Delta pK_1''$ (разности первой и второй констант ионизации) при $r = 1{,}34$А получается $\sim 13{,}7$ или 11,7, т. е. половина опытного значения (24,6). Изменение энергии резонанса при процессе (1) равно $0{,}85\beta$ (17 *ккал/моль*), что дает для $\Delta pK_1''$ значение $\sim 12{,}7$; это значение обусловлено в основном отличием в энергии резонанса между II и III, отличие в энергии резонанса I и II равно 4,6 *ккал/моль*. Доля энергии $\Delta\omega_3$, вероятно, мала, так как первая константа ионизации pK_a'' для алкиламинов равна 10,7—11,1, а для диалкиламинов и пиперидина 10,7—11,2. Следовательно, $\Delta pK_1''$ обусловливается двумя факторами одного порядка величины, один из них вызывается электростатич. эффектом, другой — изменением энергии резонанса; сумма их дает значение $\Delta pK_1''$ 24,4—26,4 в хорошем согласии с опытом. М. П.

21680. Некоторые соображения относительно реакций замещения в тиофеновом кольце. Меландер (Some considerations on substitution reactions in the thiophene ring. Melander Lars), Arkiv, kemi, 1955, **8**, № 4, 361—365 (англ.)

Путем применения к π-электронам тиофенового кольца метода ЛКАО вычислена энергия делокализации π-электронов в промежуточных продуктах р-ций присоединения, при которых один из центров выключается из сопряженной системы. Считается, что атом S поставляет две π-орбиты (гибридные орбиты типа pd^2). Кулоновские интегралы для всех атомных орбит считаются равными. Интегралы неортогональности и резонансные интегралы предполагаются пропорциональными друг другу. Вводится параметр x, равный отношению интеграла неортогональности и резонансного интеграла неодинаковых атомных орбит (C и S) к значению этих же интегралов для одинаковых орбит (орбит атомов C и C). В качестве наиболее вероятного значения взято $x = 0{,}8$. Используются значения параметров энергии, введенные ранее (Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 173). В рассматриваемом приближении энергия делокализации в промежуточных продуктах р-ций присоединения к тиофену не зависит от числа π-электронов (4, 5 или 6), так как энергия делокализации, связанная с третьей молекулярной орбитой, равна нулю. Поэтому относительная стабильность рассматриваемых промежуточных продуктов одинакова как для электрофильного, так и для гомолитич. и нуклеофильного заместителя. Приведен график зависимости энергии делокализации от параметра x, позволяющий сравнивать значения энергии делокализации π-электронов в тиофене и в промежуточных продуктах р-ций присоединения к тиофену ($x = 0{,}8$) со значениями энергии делокализации в бензоле, в промежуточном продукте р-ции присоединения к бензолу ($x = 1{,}0$) и в родственных соединениях ($x = 0$). Уменьшение энергии делокализации в промежуточном продукте р-ции присоединения к тиофену в положении 3 (по сравнению с энергией делокализации в тиофене) равно соответствующему уменьшению энергии делокализации в промежуточном продукте р-ции присоединения к бензолу (по сравнению с энергией делокализации в бензоле). В то же время энергия делокализации в промежуточном продукте р-ции присоединения к тиофену в положение 2 на 6 *ккал/моль* превосходит энергию делокализации в промежуточном продукте, соответствующем присоединению в положение 3. Это объясняет большую абс. скорость р-ции присоединения к тиофену в положение 2 по сравнению с р-цией присоединения к бензолу. В заключение обсуждается вопрос о том, почему нельзя получить нитротиофен обычными методами, применяемыми в ряду бензола. Т. Р.

21681. Рассмотрение реакции Дильса-Альдера методом свободного электрона. Басу (Free-electron treatment of Diels-Alder's reaction. Basu Sadhan), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1548—1549 (англ.)

С целью оценки скорости р-ции присоединения малеинового ангидрида к ароматич. системе по методу свободного электрона вычисляется энергия, требуемая для локализации двух π-электронов сопряженной системы в пара-положении с образованием двух σ-связей. Эта энергия равна $P = 2\alpha + E_r - E$, где 2α — энергия двух изолированных π-электронов, E — полная энергия π-электронов первоначальной ароматич. молекулы, E_r — энергия оставшейся после локализации двух электронов сопряженной системы; E_r и E вычислялись по методу, предложенному ранее (РЖХим, 1956, 21666). Полученные значения P по методу свободного электрона сопоставлены с результатами расчета по методу молекулярных орбит с поправкой на неортогональность (Brown, J. Chem. Soc., 1950, 691) и эксперим. значениями скорости р-ции K, K заметно отлично от нуля только в тех случаях, когда $E_r < E$, т. е. $P < 2\alpha$. Это имеет место для положения 9,10 антрацена: $P = 2\alpha - 0{,}353$ ($K=1$). Для 5,12-нафтацена $P = 2\alpha - 0{,}357$ ($K = 30$), для положений 5,14 ($P = 2\alpha - 0{,}361$) и 6,13 ($P = 2\alpha - 0{,}368$) пентацена ($K = 90$ и 1600 соответственно). Для остальных положений этих молекул, а также для ряда других (бензол, нафталин, фенантрен, трифенилен, перилен) $P > 2\alpha$, и р-ция невозможна, что согласуется с эксперим. данными. Э. Б.

21682. Направление валентности в некоторых молекулах и комплексных ионах. Линнет, Меллиш (Directed valency in certain molecules and complex ions. Linnett J. W., Mellish C. E.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 7, 665—670 (англ.)

Ранее предложенным методом (Zimmerman, Van Rysselberghe, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 598; Linnett, Poë, Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 1033) рассмотрены конфигурации $Ni(CN)_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$, PF_5 и SF_6. Учитывались только угловые части волновых функций. Расчет подтвердил экспериментально наблюдаемые конфигурации исследованных групп: квадратную для $Ni(CN)_4^{2-}$, октаэдрич. для $Fe(CN)_6^{4-}$ и SF_6, тригонально-бипирамидальную для PF_5 и додекаэдрич. для $Mo(CN)_8^{4-}$. Для конфигурации из одного $1s$, трех $3p$ и одного $3d$ электронов (PF_5) в большинстве случаев осуществляется другая конфигурация — квадратная пирамида, которая лишь на 3—4% менее вероятна, чем тригональная бипирамида, но более выгодна тем, что силы отталкивания несвязанных атомов слабее. Показано, что никакая комбинация s, p, d электронов не может дать устойчивую конфигурацию куба, а для группы $d^{10}s^2p^4$ невозможна конфигурация октаэдра. В. А.

21683. Геометрия молекул AX_4, где A — элемент шестой группы периодической системы. Лакман (Geometry of VIX_4 molecules. Lachman Felix), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1459—1460 (англ.)

Рассматривается стереохим. структура соединений типа $TeCl_4$, SeF_4, $Se(C_6H_5)_2Br_2$, $JO_2F_2^-$, CrO_2Cl_2 и т. д. Обсуждаются представления о характере гибридизации, выдвинутые кимболлом (Kimball G. E., J. Chem. Phys., 1940, **8**, 188) и М. Е. Дяткиной (Acta physicochim. U.R.S.S, 1945, **20**, 407; Ж. физ. химии, 1946, **20**, 363). Автор указывает, что экспериментально определенные структуры относятся к четным типам симметрии. Возможны следующие структуры:

		Валентные углы	Модель	Электроны, участвующие в σ-связях	Симметрия	Пример
1		Общая форма	орторомбич. сфеноидальн.		C_{2v}	$[CrO_2Cl_2]$
2	α_1	$\alpha_1 = 180°$, $\beta = 90°$	„Структура $TeCl_4$"	d^3p, dp^3, d^4, d^2sp		$TeCl_4$
	α_2	$\alpha_2 = 90-120°$				
3	β	$\alpha_2 = 360 - \alpha_1$ $\beta < 90°$	тетрагон. пирамида	d^3p, dp^3 d^4	C_{4v}	?
4		Общая форма	тетрагон.	d^3p, dp^3,	S_4	SeF_4
	α	[$\alpha = 120°$, $\beta = 104{,}5°$?]	сфеноид	d^4, d^2sp		
5	β	$\alpha = 180°$, $\beta = 90°$	тетрагон. плоская	dsp^2, d^2p^2	D_{4h}	$[PtCl_4^{2-}]$
6	α	$\alpha = 109°28'$	тетраэдр	sd^3, sp^3	T_d	CF_4
7	α, β	$\alpha = 120 - 0°$ $\beta = 90 - 180°$	неправильн. тетраэдр	d^3p, dp^3 d^2sp	C_{3v}	?

М. В.

21684. Теория сверхобменного взаимодействия в кристалле MnO. Я м а ш и т а (Theory of superexchange interaction in MnO crystal. J a m a s h i t a J i r o), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 3, 339—345 (англ.)

Понятие сверхобменного взаимодействия было введено Андерсоном (Anderson P. W., Phys. Rev., 1950, 79, 350) для объяснения сильного взаимодействия двух ионов решетки с незамкнутыми электронными оболочками, разделенных ионом с замкнутыми оболочками. В настоящей работе дается качеств. теория этого взаимодействия для случая кристалла MnO. Этот кристалл рассматривается как ионный, образованный, в основном, ионами O^{2-} и Mn^{2+} в куб. решетке и вычисляется разность энергии его в состоянии, когда спины двух соседних ионов Mn^{2+} параллельны и когда они антипараллельны. Расчет ведется в приближении Лёвдина; рассматриваются одноэлектронные состояния, и неортогональность одноэлектронных функций различных ионов учитывается в дополнительном слагаемом E_s в выражении энергии взаимодействия иона O^{2-} с соседними ионами Mn^{2+}. Кроме E_s вычисляется также энергия обменного взаимодействия $E_{обм}$ и показывается, что в случае чисто ионного состояния кристалла энергия взаимодействия одинакова для обоих рассматриваемых направлений спина. Рассматривается возбужденное состояние кристалла, соответствующее переходу одного электрона из $2p$-состояния иона O^{2-} в $3d$-состояние иона Mn^{2+} и производится качеств. оценка изменения энергии кристалла в результате перехода в возбужденное состояние. Величина изменения обменной энергии и энергии E_s зависит от направления спинов двух соседних ионов Mn. Энергия возбужденного состояния, соответствующего антипараллельным спинам, будет, повидимому, ниже энергии возбужденного состояния, соответствующего параллельным спинам. Показывается необходимость различать при оценке изменения энергии случай, когда соседние ионы Mn лежат на одной прямой с ионом O и когда они образуют прямоугольный треугольник, что позволяет объяснить направленность сверхобменного взаимодействия. М. П.

21685. Электроотрицательность. П р и т ч а р д, С к и н н е р (The concept of electronegativity. P r i t c h a r d H. O., S k i n n e r H. A.), Chem. Revs, 1955, **55**, № 4, 745—786 (англ.)

Обзор. Библ. 128 назв. М. Д.

21686. Возбуждение молекулы при бета-распаде одного из входящих в нее атомов. Ш в а р ц (Excitation of molecules in the beta decay of a constituent atom. S c h w a r t z H. M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 400—401 (англ.)

Вероятность перехода P_{AB} между состоянием A исходной молекулы и состоянием B молекулы, возникшей в результате бета-распада одного из атомов в предположении, что возмущение, т. е. приобретение одним из ядер импульса отдачи **q**, включается мгновенно, дается ф-лой $P_{AB} = \left| \int \psi_B^{(2)*} \exp(i\,\mathbf{q}\mathbf{x}_1/\hbar)\, \psi_A^{(1)}\, d\tau \right|^2 = P_{\alpha,\beta} P_{ab}$; $P_{\alpha\beta} = \left| \int \varphi_\beta^{(2)*}(\xi\bar{x})\, \varphi_\alpha^{(1)}(\xi\bar{x})\, d\xi \right|^2$, $P_{ab} = \left| \int \chi_{b,\beta}^{(2)*}(x) \exp(i\,\mathbf{q}\mathbf{x}_1/\hbar)\, \chi_{a,\alpha}^{(1)}(x)\, dx \right|^2$, где ξ, χ соответственно электронные и ядерные координаты, $\mathbf{x}_1$ — радиус-вектор распадающегося ядра, P_{ab} — вероятность перехода между состояниями с различными вибрационными и ротационными уровнями, $P_{\alpha\beta}$ — вероятность перехода из одного электронного состояния в другое. P_{ab} вычисляется в общем виде при обычном допущении о малых отклонениях атомов от положений равновесия. $P_{\alpha\beta}$ вычислена для случая $HH^3 \rightarrow (HHe_e^3)^+$ путем использования точных волновых функций для H_2 и HHe^+. Для переходов между основными электронными состояниями HH^3 и $(HHe^3)^+$ $P_{\alpha\beta} = 0{,}93$. Найдено также общее выражение для $P_{\alpha\beta}$ для тяжелых молекул (изменение заряда ядра в этом случае можно рассматривать как возмущение). Ю. С.

21687. Энергия решеток имидов щелочноземельных металлов и теплота образования NH^{2-}. О л т ш у л л е р (Lattice energies of the alkaline earth imides and the heat of formation of NH^{2-}. A l t s h u l l e r A u b r e y P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1561—1562 (англ.)

По ур-нию Борна рассчитаны энергии решеток CaNH (I), SrNH (II), BaNH (III). Расстояния катион — анион равны для I, II и III (решетка NaCl) соответственно, 2,58, $2{,}72_5$ и 2,92А; константа отталкивания n принята равной 8, 8,5 и 9,5. Для энергий решеток найдены значения I 787, II 752 и III 711 *ккал/моль* (все ± 10 *ккал/моль*). При расчете теплоты образования ($\Delta H°$) NH^{2-} (газ) автор исходил из $\Delta H°$ для III ($-53{,}8$ *ккал/моль*) и ур-ния BaNH (тв) $\rightarrow Ba^{2+}$ (газ) $+ NH^{2-}$ (газ); полученное значение равно $+261$ *ккал/моль*. При этом для $\Delta H°$ I и II (тв) получается, соответственно, -62 и -63 *ккал/моль*. Вычислены сродство NH к двум электронам -184 *ккал/моль* ($\Delta H^°_{обр}$(NH; газ)$=77$ *ккал/моль*) и теплоты протонирования $NH^{2-} \rightarrow NH_2^-$ -613 и $NH_2^- \rightarrow NH_3$ -393 *ккал/моль*. М. П.

21688. Эффективность и поперечное сечение фотоионизации для NH_3. У о к е р, У э й с л е р (Photoionization efficiencies and cross sections in NH_3. W a l k e r W. C., W e i s s l e r G. L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1540—1541 (англ.)

Измерена эффективность фотоионизации (число пар ионов на 100 квантов) и поперечные сечения непрерывного поглощения света и фотоионизации для NH_3 при $\lambda > 687$A. Ионизация начинается при 1231 ± 5A ($10{,}07 \pm 0{,}05$ *эв*). При уменьшении длины волны сечение фотоионизации возрастает до 10^{-17} *см²*, остается постоянным на некотором участке и снова резко возрастает при 824А до $3{,}5 \cdot 10^{-17}$ *см²*. Континуум с $\lambda > 8251$A обусловлен, по мнению авторов, ионизацией наиболее слабо связанного электрона NH_3. Второй подъем авторы связывают со второй границей непрерывного поглощения (при 15 *эв*) и с диссоциативной ионизацией типа $NH_3 \rightarrow NH_2^+ + H + e$ (потенциал появления 15,7 *эв*). Л. В.

21689. Предварительные данные по эффективности и поперечному сечению фотоионизации для C_2H_4 и C_2H_2. Уокер, Уэйслер (Preliminary data on photoionization efficiencies and cross sections in C_2H_4 and C_2H_2. Walker W. C., Weissler G. L.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1547—1548 (англ.)

Измерена эффективность фотоионизации (на 100 квантов) и поперечные сечения непрерывного поглощения и фотоионизации для C_2H_4 и C_2H_2 при $\lambda > 687$ А. Для C_2H_4 граница непрерывного поглощения лежит при 1185±5А (10,46±0,05 *эв*). Сечение фотоионизации монотонно возрастает во всей области спектра, достигая $6 \cdot 10^{-17}$ *см*² при 700А. Для C_2H_2 граница лежит при 1100 А (11,25 *эв*). Сечение резко возрастает у границы, достигая $3 \cdot 10^{-17}$ *см*², испытывает второй такой же скачок при 827А и быстро спадает при $\lambda < 800$А. Вторая граница непрерывного поглощения (при 15 *эв*) ранее не наблюдалась. Л. В.

21690. Эмиссионные спектры радикалов CN и C_2 в инфракрасной области. Бенедикт, Плайлер (Infrared emission spectra of cyanide and dicarbon radicals. Benedict W. S., Plyler Earle K.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, № 3, 161—164 (англ.)

На спектрографе с решеткой с ~6000 штрихами на 1 *мм*, с детектором PbS исследована структура полос CN $^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma^+ (0, 0)$ и $C_2\,{}^1\Pi_u \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+ (0,0)$ в спектре внутреннего конуса кислородоацетиленового пламени в области 1—1,3 μ. Вращательная структура оказалась несколько смазанной вследствие широкой щели (1,5 *см*⁻¹). С учетом приблизительного значения силы осцилляторов f=0,02 (Herzberg G., Phillips J. G., Astrophys. J., 1948, 108, 163) авторы определили конц-ию CN и C_2 во внутреннем конусе пламени, получив значения ~$1—2 \cdot 10^{-4}$ *атм*. Если учесть т-ру конуса ~2500° K, оцененную из сравнения относительных интенсивностей вращательных переходов с теоретически ожидаемыми, то найденные значения конц-ий CN и C_2 в конусе превышают равновесные в 10^5 раз. Авторы поэтому предполагают, что наблюдаемое излучение имеет хемолюминесцентную природу. В. А.

21691. Идентификация полосатых спектров ионизированных молекул. Дреслер (Die Identifizierung von Bandenspektren ionisierter moleküle. Dressler K.), Helv. chim. acta, 1955, 28, № 4, 317—318 (нем.)

Исследована система полос $PO^+ (B - X\,{}^2\Pi)$. Найдено, что нулевые переходы полос объединяются следующей ф-лой (два значения ν_0 соответствуют наличию двух компонент дублета): $\nu_1 = 30\,841{,}3$ (или $30\,618{,}7$) $+1166{,}2\,(v' + {}^1/_2) - 14{,}10\,(v' + {}^1/_2)^2 - 1232{,}5\,(v'' + {}^1/_2) - 6{,}50\,(v'' + {}^1/_2)^2$. Колебательные кванты B-терма сходятся к границе диссоциации, расположенной на уровне 55 000 *см*⁻¹ над основным состоянием $X\,{}^2\Pi\,(v'' = 0)$. Предполагается, что продуктами диссоциации являются $P(^2D)$ и $O(^3P)$. Для энергии диссоциации D'' (PO) получено значение 5,4 *эв*. Подчеркивается возможность определения типа ионизированных молекул, получающихся в газовом разряде, на основании отличия в потенциалах ионизации инертных газов, применяемых в качестве носителя. В. А.

21692. Отделенные хромофорные системы. XXVII. О явлениях цветности у ариламидов γ-(4-нитрофенил)-масляной кислоты. Смирнов Е. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 802—809

Получены ариламиды γ-(4-нитрофенил)-масляной к-ты $NO_2C_6H_4CH_2CH_2CH_2CONHC_6H_4R$ (I) с электронодонорными группами R = OCH_3, OH, $N(CH_3)_2$ в мета- и пара-положениях анилидного остатка, в которых электронодонорная (NHC_6H_4R) и электроноакцепторная ($NO_2C_6H_4$) системы не сопряжены между собой, и произведено сравнение цвета кристаллов и спектров отражения порошков с соответствующими производными *п*-нитрогидрокоричной $NO_2C_6H_4CH_2$-$CH_2CONHC_6H_4R$ (II) и *п*-нитрофенилуксусной $NO_2C_6H_4$-$CH_2CONHC_6H_4R$ (III) к-т. Во всех случаях соединения с одинаковыми заместителями имеют сходную окраску. Наиболее глубоко окрашены диметиламиноанилиды (оранжево-желтые), затем идут оксипроизводные (слабожелтые), а метоксипроизводные бесцветны. Спектры отражения показывают, что наиболее глубоко окрашены производные II. По мнению автора, основной причиной возникновения окраски является непосредственное взаимодействие между электроноакцепторной и электронодонорной системами с помощью сил внешнего поля, называемых автором «экзомолекулярными силами», обусловливающими окраску многих комплексных соединений, однако наличие между этими системами насыщ. углеродной цепи создает дополнительную возможность взаимного влияния вследствие наведения альтернирующей поляризации. Более глубокая окраска производных II объясняется тем, что в этом случае группы NO_2 и CO разделяются четным числом атомов углерода и вызывают противоположные поляризующие влияния, что более благоприятно для проявления хромофорных свойств системы. Нитрованием 3-фенилмасляной к-ты (HNO_3, d=1,5) получена III, т. пл. 92°, из которой действием PCl_5 с последующей отгонкой $POCl_3$ в вакууме получен хлорангидрид III (IV). Ариламиды получены взаимодействием IV в бензольномр-ре с соответствующими аминами; 4-[γ-(4′-нитрофенил)-бутирамино]-анизол, т. пл. 134,5° (из спирта); 3-[γ-(4′-нитрофенил)-бутирамино]-анизол, т. пл. 97° (из метанола); 4-[γ-(4′-нитрофенил)-бутирамино]-фенол, т. пл. 182° (из водн. спирта, 8 : 1), 3-[γ-(4′-нитрофенил)-бутирамино]-фенол, т. пл. 177° (из спирта); 4-[γ-(4′-нитрофенил)-бутирамино]-диметиланилин, т. пл. 153° (из C_6H_6); 3-[γ-(4′-нитрофенил)-бутирамино]-диметиланилин, т. пл. 107° (из спирта). См. также РЖХим, 1955, 386. Н. С.

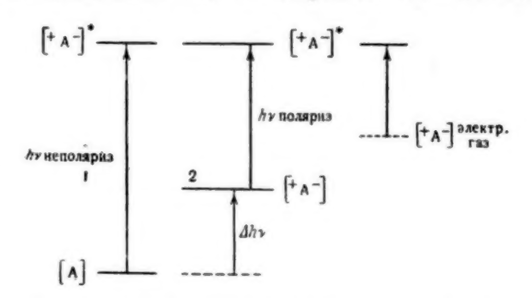
21693. О спектрах поглощения поляризованных органических молекул и наблюдаемых в них закономерностях. I. Дифенилполиены. Краусс, Грунд (Über die Absorptionsspektren polarisierter organischer Moleküle und deren Gesetzmässigkeiten. I. Diphenylpolyene. Krauss Walther, Grund Harald), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 2, 142—149 (нем.)

Исследовано влияние электрофильного реагента $SbCl_5$ (II) в присутствии кокатализатора CH_3OCl (III) на УФ-спектр поглощения ряда дифенилполиеновых соединений (I). Установлено, что в результате взаимодействия II + III с I образуются промежуточные комплексы (ПК), полосы поглощения которых смещены в длинноволновую сторону по сравнению с полосами для изолированных молекул I. Галогениды металлов типа II сами по себе неспособны образовывать ПК, поэтому применен кокатализатор III, который с II дает полярное соединение $CH_3CO^+SbCl_6^-$. Найдены значения $\lambda_{макс}$ ПК (*м*μ) в скобках $\lambda_{макс}$ для исходного полиена: дифенилбутадиен 455 (352); дифенилгексатриен 530 (377); дифенилоктатетраен 620; 560 (401); дифенилдекапентаен 670; 620 (423). Приведены предварительные данные по скорости образования ПК. Постоянные скорости бимолекулярных р-ций комплексообразования для перечисленных полиенов ~10^3, ~10^5, ~10^7 и $> 10^7$. Смещение линий поглощения для ПК подчиняется зависимости, характерной для $\lambda_{макс}$ систем с сопряженными связями ($\lambda_{макс} \sim \sqrt{N}$, где N — число сопряженных π-электронов). Спектроскопич. поведение ПК объясняет-

-ся строением типа I с появлением в цепях индуцированных избытков положительного и отрицательного за-

$[SbCl_6]^- —C_6H_4=C—C=C—C=C_6H_4—CH_3COO^+$

рядов. Для ПК $\lambda_{макс}$ имеют промежуточные значения между $\lambda_{макс}$ для неполяризованных молекул и $\lambda_{макс}$, вычисленными по модели электронного газа. По мне-



нию авторов, этот факт можно объяснить, если принять механизм электронных переходов, изображенный на рис., в котором $[^+A^-]^*$ отвечает возбужденному состоянию, не зависящему от состояний начальных; [A] характеризует основное состояние, $[^+A^-]$ — состояние в ПК и $[^+A^-]$ — основное состояние в модели электронного газа. Л. С.

21694. Колебательные и электронные спектры индиго и его галоидопроизводных. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Грибова Е. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 867—876

Исследованы ИК- и УФ-спектры поглощения твердого и газообразного (при 410°) индиго (I) и твердых 5,5'-7,7'-тетрахлориндиго (II) и 5,5'-7,7'-тетраброминдиго (III). В спектре твердого I полоса N — H находится при 3275 *см*$^{-1}$ и диффузна, а в парах— при 3405 *см*$^{-1}$. В твердом I наблюдается также понижение частоты вал. кол. C = O до 1620 *см*$^{-1}$. Эти факты говорят о наличии в твердом I водородных связей, по мнению авторов, межмолекулярного типа, так как в спектрах р-ров I в ксилоле и в $CHCl_3$ УФ-полоса поглощения по сравнению с твердым I (650 *мμ*) смещена в коротковолновую область (соответственно 595 и 599 *мμ*), что происходит вследствие разрушения межмолекулярных водородных связей. Значения частот полос C = O и N — H в ИК-спектрах II и III (1652, 1650, 3385) говорят об отсутствии межмолекулярных водородных связей предположительно из-за экранирующего действия атомов галогена. В соответствии с этим спектры II и III мало меняются при переходе от твердого состояния к р-рам. При интерпретации эксперим. данных авторы исходят из того, что образование водородных связей ослабляет электронное взаимодействие в связях C = O и N — H, одновременно усиливая π-электронное взаимодействие в системе сопряженных связей остова индиго. Вместе с тем увеличивается полярность связи N — H, что сопровождается увеличением электронной плотности у атома азота. Эти причины влекут за собой уменьшение энергии перехода между основными и возбужденными электронными состояниями индиго. По мнению авторов, цветность твердого индиго является свойством не отдельной молекулы, а ассоциата, образованного за счет водородных связей. В согласии с этой интерпретацией замена водорода в группе N — H индиго на более электроположительные группы CH_3 и C_2H_5 вызывает дальнейшее смещение полосы поглощения I в длинноволновую сторону, а такие заместители как ацетил, с электроотрицательным характером, напротив, вызывают смещение полосы в коротковолновую сторону. Смещение длинноволновой полосы в спектрах поглощения II и III (в обоих случаях 615 *мμ*) по сравнению с парами I является результатом сложения действия двух противоположнодействующих факторов: потери способности к образованию водородных связей, что само по себе должно вызвать сдвиг полосы в сторону коротких волн, и в значительной степени перекрывающей последний эффект сильного влияния атомов галогена на изменение валентных состояний азота в направлении увеличения доли осциллирующего заряда в поле световой волны, что в сумме вызывает смещение в сторону длинных волн. В. А.

21695. Парагематиноподобные спектры комплексов гемина с имидазолом и его производными в области длин волн 2400—6300 А. Шуберт, Бауман (Imidazol-Parahämatinspektren des Hämins im Wellenlängenbereich von 2400—6300 Å. Schubert H., Baumann H. P.), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 5/6, 351—356 (нем.)

Сняты спектры поглощения в УФ- и видимой областях р-ров гемина (I) в щел. среде в присутствии избытка имидазола (II) и некоторых его 4(5)-производных: 4(5)-метил-, 1,5-диметил-, 4(5)-фенил-, 4(5)-дифенилил- и 4(5)-фенил-II-сульфоновых к-т. Спектры всех исследованных комплексов I практически не отличаются друг от друга и представляют собой типичные спектры парагематинов. Полученные кривые поглощения весьма похожи на кривую метгемоглобина в щел. среде. На основании этого авторы считают, что атом железа в метгемоглобине также играет роль координационного центра. Л. Б.

21696. Электронная интерпретация аномальной окраски некоторых органических соединений железа. III. Комплексные соли. Соне (Electronic remarks on the origin of the anomalous color of some organic iron. III. Complex salts. Sone Kôzô), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 8, 467—471 (англ.)

Изучены спектры поглощения внутрикомплексных соединений Fe^{3+} с 1-нитрозо-2-нафтолом (I) и нитрозофенилгидроксиламином (II) в $CHCl_3$, а также водн. р-ра купферроната F^{3+} и колл. р-ра берлинской лазури. Все эти соединения отличаются аномально интенсивной окраской. Комплекс Fe^{3+} с I имеет максимум поглощения при 407 *мμ* и перегиб при 600 *мμ*. Перегиб рассматривается как указание на наличие новой полосы. Комплекс Fe^{3+} с II имеет полосу поглощения при 420 *мμ*, отсутствующую у II. В отличие от Co, Ni и Cr валентные состояния Fe энергетически мало отличаются друг от друга. Автор предполагает, что при действии органич. аддендов, содержащих сопряженные двойные связи и большое кол-во π-электронов, происходит частичный перенос одного электрона от R к $Fe^{3+}Fe^{3+} + :R \rightleftarrows Fe^{2+} + .R$, этот перенос и обусловливает появление аномальных полос. Введение донорных групп (алкил, галогены, NH_2, OH) в бензольное кольцо фенола благоприятствует такому переносу и обусловливает смещение полос поглощения в сторону более длинных волн. Акцепторные группы (COH, COOH, NO_2) действуют противоположным образом. Эти заключения подтверждаются эксперим. данными (Wesp F., Brode W. R., J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 1037). Н. П.

21697. Исследование координационной связи. III. Спектры поглощения комплексов металлов с α,α'-дипиридилом и *o*-фенантролином. Соне, Крумхольц, Штамрейх (Studies on the coördinate bond. III. Absorption spectra of mono-α,α'-dipyridyl and mono-*o*-phenanthroline complexes. Sone Kôzô, Krumholz P., Stammreich H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 777—780 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения α,α'-дипиридила (I), *o*-фенантролина (II) и их монодентатных комплексов с Cd, Ca, Co, Cu, Pb, Mg, Mn, Ni, Ag и Zn. Приведены значения $\lambda_{макс}$ трех полос (аддейда, центрального атома и электронов, участвующих в координационной связи, и кривых поглощения). Найдено, что в комплексах I полосы I смещены в длинноволновую сторону, а длинноволновая полоса расщеплена на несколько пиков. Интенсивность длинноволновой полосы в ряду комплексов I растет с увеличением прочности комплекса. В меньшей мере влияние комплексообразования проявляется в спектрах II. Наблюдающееся сильное батохромное смещение в спектре комплексов I показывает, что в возбужденном состоянии способность к комплексообразованию больше, чем в основном, что связывается с увеличением полярности комплексообразующей группы молекулы. Эксперим. данные указывают на отсутствие отчетливой связи между прочностью комплекса и положением полос в спектре поглощения. Сообщение II, РЖХим, 1955, 1951. В. А.

21698. Спектры поглощения гетерополимолибдатов с 3- и 4-валентными элементами переходных групп в качестве центральных ионов. Симура, Ито, Цутида (3價及び4價の遷移元素を中心イオンとするヘテロ縮合モリブデン酸鹽の吸收スペクトル．新村陽一，伊藤尙夫，槌田龍太郎），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 560—562 (япон.)

Исследованы спектры поглощения в видимой и близкой УФ-области водн. р-ров комплексных гетерополимолибдатов типа $(NH_4)_3[M(III)O_6Mo_6O_{18}H_6]\cdot 7H_2O$(I) с M(III)=Al, Cr, Fe и O·Co, $2(NH_4)_2O\cdot Co_2O_3\cdot 10MoO_3\cdot 12H_2O$ (II) и $(NH_4)_6[MO_6Mo_9O_{26}]\cdot 6H_2O$ (III) с M=Mn(IV), Ni (IV). Автор предполагает, что в I шесть октаэдрических групп $Mo(OH)_6$ расположены симметрично вокруг центрального иона M(III). Последний непосредственно окружен октаэдром из 6 атомов O. Такое же расположение атомов кислорода вокруг Mn(IV) и Ni(IV) предполагается и для комплексов типа III. Спектры I похожи на спектры поглощения соответствующих ионов $[M(III)(OH)_6]^{3+}$. Кроме того, в ближней УФ-области появляется новая полоса, обусловленная поглощением молибденовой к-ты. Спектры поглощения комплексов III похожи на соответствующие спектры поглощения ионов $[MO_6]$. В спектре поглощения II наблюдается полоса поглощения ($\nu = \sim 100\cdot 10^{13}$ *см*$^{-1}$, lg ε=3—4), имеющаяся также в спектрах многоядерных комплексных соединений кобальта $[(NH_4)_4Co(OH)_2\cdot Co(NH_3)_4]Cl_4\cdot 4H_2O$ и $[Co\{(OH)_2\text{-}Co(NH_3)_4\}]Cl_6\cdot 2H_2O$. Исходя из этого сходства, авторы предполагают наличие в исследованном соединении кислородного мостика между ионами кобальта. В. А.

21699. Симметрия локальных кристаллических полей вокруг редкоземельных ионов в кристаллах сульфатов с восемью молекулами H_2O. Саттен, Янг (Symmetry of the local crystalline field about rare earth ions in octahydrated sulfate crystals. Satten R. A., Young D. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 404—405 (англ.)

Исследование спектра поглощения кристаллов $Nd_2[SO_4]_3\cdot 8H_2O$ показало, что основной уровень свободного иона Nd^{3+} $I_{9/2}$ расщеплен в поле кристалла на пять уровней: 0, 76, 226, 263 и 301 *см*$^{-1}$ (с точностью ± 1 *см*$^{-1}$). Это обстоятельство исключает куб. симметрию для локальных полей вокруг редкоземельного иона, так как в этом случае теория групп предсказывает расщепление на три уровня (Penney W. G., Schlapp R., Phys. Rev., 1932, **41**, 194). Предполагается, что локальные поля в кристаллах редкоземельных сульфатов характеризуются одной из точечных групп C_s, C_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2 и D_{2h}. Различие характера поглощения некоторых редкоземельных сульфатов (например в $Pr_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ спектр поглощения зависит от направления поляризации, в то время как для $Nd_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ этого не наблюдается) объясняется правилами отбора, зависящими от того, будет ли число холостых электронов редкоземельного иона четным или нечетным. В. А.

21700. Влияние температуры на спектры поглощения растворов электролитов. Горбачев С. В., Загорец П. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 9, 1549—1554

Количественно исследовано влияние т-ры в интервале 20—80° на УФ-спектры поглощения гидратированных ионов Ag^+, Tl^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+} (в виде хлорнокислых солей), J^- и CrO_4^{2-} (в р-рах KJ и K_2CrO_4). Установлено, что при повышении т-ры полосы поглощения равномерно сдвигаются в длинноволновую сторону. Получены следующие данные (первая цифра — положение длинноволновой границы поглощения, вторая — смещение полосы поглощения, в скобках т-ра, для которой определено это смещение, третья цифра — температурный коэфф. смещения $\Delta E / \Delta T$ в *кал / г моль град*): для р-ров Ag^+ 39450; 450 (80°); 21,40; Tl^+ 39150; 390 (60°); 18,5; Cu^{2+} 37550; 1300 (60°): 61,8; Hg^{2+} 268 *мμ*, 1030 (60°); 49,2 (для р-ров Hg^{2+} отмечена зависимость поглощения от конц-ии р-ра, что объясняется изменением степени диссоциации); Fe^{3+} 27450; 2240 (60°); 106,6; J^- 36800; 1285 (80°); 61,1; в случае ионов CrO_4^{2+} полосы поглощения лишь немного расширяются. Найденные закономерности находятся в согласии с предположением о том, что УФ-полосы поглощения связаны с процессами переноса электронов в аквакомплексах, поскольку, если энергия поглощенного кванта определяется энергией гидратации, можно ожидать смещения полос поглощения в сторону длинных волн вследствие ослабления связи в системе ион-гидратная оболочка. М. П.

21701. Поглощение света ионом $Cr_2O_7^{2-}$. Кобза (Zur Lichtabsorption der $Cr_2O_7^{=}$ Ionen. Kobsa H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 4, 662—667 (нем.)

Определены коэфф. поглощения ε иона $Cr_2O_7^{2-}$ в р-ре при различных длинах волн из данных по коэфф. поглощения р-ра, содержащего равновесную смесь ионов $HClO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$ и из литературных данных по константе равновесия $K_1 = Cr_2O_7^{2-} / (HCrO_4^-)^2$ (Kortüm G., Z. phys. Chem., 1936, **B33**, 243). Найдены следующие значения $\varepsilon_{HCrO_4^-}$ и $\varepsilon_{Cr_2O_7^{2-}}$: λ4360A 224 ($HCrO_4^-$), 272 ($Cr_2O_7^{2-}$); λ 3660 1284, 2157; λ 3130 731, 856. В. А.

21702. Зависимость сплошных спектров поглощения и флуоресценции паров и растворов замещенных фталимидов от температуры и растворителя. Клочков В. П., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1432—1441

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции паров и р-ров 15 замещенных фталимидов: (3- и 4-окси-, 3- и 4-ацетамидо-, 3- и 4-амино-, 3-метиламино-, 3-диметиламино-, 3,6-диацетамидо-, 3-ацетамидо-6-амино-, 3,6-диамино, 3-ацетамидо-6-диметиламино-, 3,6-тетраметилдиамино- и 3-диметил-6-амино-) при разных т-рах и в разных р-рителях. При переходе от фталимида к его производным первая полоса поглощения паров смещается в длинноволновую сторону, по мере увеличения различия электроотрицательностей замещающей группы и остатка молекулы. Параллельно наблюдается уменьшение симметрии полос и

переход от структурных спектров к сплошным и, далее, от модуляционных к спектрам затухания (Непорент, Б. С., Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 172). Введение в молекулу двух одинаковых заместителей в симметричные положения 3 и 6 вызывает увеличение симметрии полос и относительное уменьшение их сдвига. Спектры поглощения и флуоресценции паров слабо зависят от т-ры в интервале 150—350°. Переход к р-рам при комнатной т-ре сопровождается, как правило, смещением длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции в сторону больших длин волн. Характер спектров при этом не меняется. Для нескольких в-в были исследованы спектры поглощения и флуоресценции в зависимости от т-ры в интервале от —60 до +85°. При повышении т-ры модуляционные спектры поглощения обычно расширяются и смещаются в сторону спектров паров. Спектры затухания изменяются слабо. Сдвиг и расширение полос объясняются увеличением подвижности молекул р-рителя, приводящей к изменению воздействия на электронные и колебательные состояния поглощающих молекул. Описана установка для измерения спектров поглощения паров. В. К.

21703. Исследование поглощения и флуоресценции некоторых органических молекул в кристаллическом состоянии. Пестей (Étude de l'absorption et de la fluorescence de quelques molécules organiques en milieu cristallin. Pesteil Paul M.), Ann. phys., 1955, **10**, jan.-fev., 128—184 (**франц.**)

Сводка работ автора. М. Д.

21704. «Синяя» люминесценция жидкостей. Кизель В. А., Рахматов М. Н., Уч. зап. Тадж. ун-та, 1955, 4, 71—84

Исследована «универсальная» «синяя» люминесценция большого числа «чистых» органич. жидкостей (алифатич. и ароматич. углеводороды, спирты, эфиры, к-ты и др.), а также воды, желатины и леденцов из сахара и глюкозы. Установлено, что помимо видимого свечения, изучавшегося Вавиловым и Тумерманом (Z. Phys., 1928, **54**, 270), практически все исследованные жидкости обладают люминесценцией в УФ-области ($\lambda > 2600$ A). Спектр люминесценции в УФ-области состоит из ряда перекрывающихся полос, связываемых с наличием различных примесей неизвестной природы. Каждой из полос соответствует своя спектральная область возбуждения, вследствие чего спектр люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света. Исследование тушения «синей» люминесценции различными тушителями (в частности, восстанавливающими и окисляющими) показывает, что наряду с собственно тушением может иметь место хим. взаимодействие тушителя с люминесцирующими примесями. Метод тушения не может быть, в общем случае, применен для разделения «синей» и собственной люминесценции, поскольку, как правило, одновременно тушатся оба вида свечения. В работе подробно рассматриваются возможности устранения и учета «синего» свечения при исследованиях по люминесценции и при люминесцентном анализе. П. Ф.

21705. Связь между физическими свойствами канцерогенных веществ и их активностью. I. Основность алкилированных 4-аминоазобензолов. Савицкий, Рей (The relation of physical properties of carcinogens to their activity. I. The basicity of alkylated 4-aminoazobenzene dyes. Sawicki Eugene, Ray Francis E.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 10, 1686—1692 (англ.)

Для установления связи между хим. и физ. свойствами алкилированных производных 4-аминоазобензола (I) и их канцерогенной активностью измерены их спектры поглощения в области 200—600 $m\mu$ и константы диссоциации (рK_a). Кривая спектра поглощения (СП) азобензола (II) имеет характерную для азогруппы полосу 441 $m\mu$; кривая 4-метилформиламиноазобензола (III) подобна ей; форма кривой диметиламиноазобензола (IV) значительно отличается. Спектрофотометрически в 50%-ном СН найдены значения рK_a: для производных IV 3-метил-3,48; 2-метил-3,08; 2,2'-диметил-2,64 (т. пл. 82—83°); 4'-метил-2,36; 3'-метил-2,33; 4'-этил-2,30 (т. пл. 131—132°); 2'-метил-2,04; 2', 5'-диметил-2,0; 2-'этил-1,85 (т. пл. 82—83°); для N-алкилпроизводных I диэтил-3,08; метилэтил-2,58; этил-2,58; метил-2,37; диметил-2,28; бензил-, метил-1,6; для I (указаны заместители в ядре и аминогруппе) 2,3'-диметил-2,92; 2,4'-диметил-2,92; 4'-этил-, N-метил-, N-этил-2,72 (т. пл. 80—81°); 3'-метил-, N-метил-2,44; 3,4'-диметил-2,39; I 2,35. Заместители в анилиновом ядре, особенно в положении 2 повышают, а заместители в бензольном ядре понижают основность соединения. В 2,2'-диметил-IV накладываются ослабляющее действие 2'-метил- и усиливающее действие 2-метилгрупп, поэтому основность соединения имеет промежуточное значение между 3,08 и 2,04. Группа C_2H_5 усиливает основность сильнее, чем группа CH_3, в 3'- и 4'-положениях слабо влияет на основность: 3'-CH_3-IV имеет наименьшую основность по сравнению с другими метилзамещенными IV. Приведены кривые спектров II, III и IV в спирте и IV в 10%-ной спирт. 0,1 н. HCl. В. И.

21706. Вычисление интенсивностей колебательных спектров в электронных полосах двухатомных молекул. III. Рахман (Computation of intensities of vibrational spectra of electronic bands in diatomic molecules. III. Rahman Anees), Physica, 1955, **21**, № 8, 663—666 (англ.)

Предложен новый метод расчета вероятностей колебательных переходов электронных полос двухатомных молекул, основанный на предположении, что интенсивность чисто электронного перехода зависит от межъядерного расстояния по экспоненциальному закону. Вычисление вероятностей производилось по ранее предложенной методике расчета (Manneback C., Physica, 1951, **17**, 1001). Для интегралов $E(n', n'') = \int_0^\infty \Psi_{n'}(R) e^{-\alpha R} \Psi_{n''}(R)\, dR$, где $\Psi_n(R)$ — волновые функции гармонич. осциллятора, получены следующие рекуррентные соотношения: $\sqrt{n'+1}\, E(n'+1, n'') = -\sqrt{n'}\, kE(n'-1, n'') + \sqrt{n''}\, k^+E(n', n''-1) - AE(n', n'')$, $\sqrt{n''+1}\, E(n', n''+1) = +\sqrt{n''}\, kE(n', n''+1) + \sqrt{n'}\, k^+E(n'-1, n'') + BE(n', n'')$, где k и k^+ имеет то же значение, что и в цитированной работе, а A и B отличаются от a и b, приведенных в цитированной работе, дополнительными членами, содержащими α; $A = \sqrt{2}(M \cos\theta + \alpha r \sin\theta)$, $B = \sqrt{2}(M \sin\theta - \alpha r \cos\theta)$. Предложенный метод применен для расчета вероятностей колебательных переходов системы полос $A^3\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ OH. Сообщение II, РЖХим, 1955, 31028. В. А.

21707. Применение метода возмущений к расчету частот колебаний молекул. II. Обобщение теории. III. Валентные колебания скелета нормальных парафинов. Хигс (Perturbation method for the calculation of molecular vibration frequencies. II. Generalization of the theory. III. Skeletal stretching vibrations of normal paraffins. Higgs P. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1448—1453 (англ.)

Сообщение II. Метод расчета, предложенный автором (Сообщение I, РЖХим, 1954, 26686), обобщен на случай вырожденных корней векового ур-ния. Матрица **GF** преобразуется к виду: **H = PGFQ =**

$= \begin{pmatrix} \Lambda_A^0 + \mathbf{\Gamma}_{AB}\Lambda_B^1\mathbf{\Gamma}_{BA} & \mathbf{\Gamma}_{AB}\Lambda_B^1 \\ \Lambda_B^1\mathbf{\Gamma}_{BA} & \Lambda_B^1 \end{pmatrix}$, где $\mathbf{\Gamma}_{AB} = \mathbf{X}_A\mathbf{G}_{AB}\mathbf{X}_B$; $\mathbf{\Gamma}_{BA} = \mathbf{\Gamma}'_{AB}$, $\mathbf{X}_A$, $\mathbf{X}_B$ — квадратные матрицы собственных векторов, соответствующих вырожденным корням; $\mathbf{X}_A$, $\mathbf{X}_B$ удовлетворяют условиям ортогональности и нормировки и ур-ниям $\mathbf{X}_A\mathbf{G}_{AA}\mathbf{F}_{AA} = \Lambda_A^0\mathbf{X}_A$, $\mathbf{X}_B\mathbf{G}^*_{BB}\mathbf{F}_{BB} = \Lambda_B^1\mathbf{X}_B$, Λ_A^0, Λ_B^0 — диагональные матрицы порядка, равного кратности вырождения. Матрицы **P**, **Q** имеют вид $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_A & 0 \\ -\mathbf{X}_B\mathbf{G}_{BA}\mathbf{G}^{-1}_{AA} & \mathbf{X}_B \end{pmatrix}$, $\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{AA}\mathbf{X}'_A & 0 \\ \mathbf{G}_{BA}\mathbf{X}'_A & \mathbf{G}^*_{BB}\mathbf{X}'_B \end{pmatrix}$. В результате применения теории возмущений для вырожденных собственных значений имеет место снятие вырождения: $\lambda_{Ai\rho} = \lambda^0_{Ai} + \lambda^1_{Ai\rho} + \lambda^2_{Ai\rho} + \ldots$, $\lambda_{Bj\sigma} = \lambda^1_{Bj} + \lambda^2_{Bj\sigma} + \lambda^3_{Bi\sigma} + \cdots$ Поправки $\lambda^1_{Ai\rho}$, $\lambda^2_{Bj\sigma}$ находятся из ур-ний: $|\Sigma_{j\beta}\{\Gamma_{Ai\alpha,\,Bj\beta} \times \lambda^1_{Bj}\Gamma_{Bj\beta,\,Ai\gamma}\} - \lambda^1_{Ai\rho}\delta_{\alpha\gamma}| = 0$, $|-(\lambda^1_{Bj})^2\Sigma_{i\alpha}\{\Gamma_{Bj\beta,\,Ai\alpha} \times (\lambda^0_{Ai})^{-1}\Gamma_{Ai\alpha,\,Bj\delta}\} - \lambda^2_{Bj\sigma}\delta_{\beta\delta}| = 0$. Дальнейшее обобщение предыдущей работы заключается в предположении $\mathbf{F}_{AB} \neq 0$. Тогда матрица **GF** примет вид:

$$\mathbf{GF} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{AA}\mathbf{F}_{AA} + \mathbf{G}_{AB}\mathbf{F}_{BA}, & \mathbf{G}_{AA}\mathbf{F}_{AB} + \mathbf{G}_{AB}\mathbf{F}_{BB} \\ \mathbf{G}_{BA}\mathbf{F}_{AA} + \mathbf{G}_{BB}\mathbf{F}_{BA}, & \mathbf{G}_{BA}\mathbf{F}_{AB} + \mathbf{G}_{BB}\mathbf{F}_{BB} \end{pmatrix}.$$

Частоты являются корнями векового ур-ния $|\mathbf{H} - \lambda\mathbf{I}| = 0$, $\mathbf{H} = \mathbf{PGFQ}$. В невырожденном случае соответствующие поправки к корням: $\lambda^1_{Ai} = \Sigma^{nB}_{j=1} \times \Gamma_{Ai,\,Bj}(2\varphi_{Bj,\,Ai} + \lambda^1_{Bj}\Gamma_{Bj,\,Ai})$, $\lambda^2_{Bj} = \Sigma^{nA}_{i=1}(\varphi_{Bj,\,Ai} + \lambda^1_{Bj}\Gamma_{Bj,\,Ai})^2/\lambda^0_{Ai}$, $\varphi_{AB} = \mathbf{X}_A\mathbf{G}_{AA}\mathbf{F}_{AB}\mathbf{G}^*_{BB}\mathbf{X}'_B$, $\varphi_{BA} = \varphi'_{AB}$. В случае вырождения имеют место ур-ния:

$$|\Sigma_{j,\,\beta}\{\Gamma_{Ai\alpha,\,Bj\beta}\varphi_{Bj\beta,\,Ai\gamma} + \varphi_{Ai\alpha,\,Bj\beta}\Gamma_{Bj\beta,\,Ai\gamma} + \Gamma_{Ai\alpha,\,Bj\beta}\lambda^1_{Bj}\Gamma_{Bj\beta,\,Ai\gamma}\} - \lambda^1_{Ai\rho}\delta_{\alpha\gamma}| = 0,$$

$|-\Sigma_{i\alpha}\{\varphi_{Bj\beta,\,Ai\alpha} + \lambda^1_{Bj}\Gamma_{Bj\beta,\,Ai\alpha}\}(\lambda^0_{Ai})^{-1}\{\varphi_{Ai\alpha,\,Bj\delta} + \Gamma_{Ai\alpha,\,Bj\delta}\lambda^1_{Bj} - \lambda^2_{Bj\sigma}\delta_{\beta\delta}| = 0$. Сообщение III. Рассматривается зигзагообразная цепочка из $N - 1$ связей CC, взаимодействующих с углами CCC. Для связей и углов вводятся две силовые постоянные k_A, k_B. При $k_B = 0$ частоты валентных колебаний определяются ф-лой $\lambda^0_{Aj} = (2k_A/m)\{1 + \cos\theta\cos(j\pi/N)\}$ (1), θ — равновесный угол между связями. При $k_B \neq 0$ применяется теория возмущений. Первая поправка имеет вид: $\lambda^1_{Aj} = (1/m)\{4k_B\sin^2\theta\cos^2(j\pi/N)[1 + \cos(j\pi/N]\} \cdot \{1 - (2/N)[1 - \cos(j\pi/N)]\}/[1 + \cos\theta\cos(j\pi/N)]$ (2). Определение λ^2_{Aj} затруднительно. Согласно Кирквуду (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 506) и Питцеру (Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 1940, **8**, 711) точное решение векового ур-ния имеет вид: $\lambda = \alpha \pm (\alpha^2 - \beta^2)^{1/2}$ (3). Верхний и нижний знаки соответствуют λ_A и λ_B $\alpha = (k_A/m)(1 + \cos\theta\cos\varphi) + (2k_B/m)(1 + \cos\varphi)(1 - \cos\theta\cos\varphi)$, $\beta = (8k_Ak_B/m^2) \times (1 + \cos\varphi)\sin^2\varphi$. Собственные векторы для атома r и угла s имеют вид: $x_{Ar} = a\exp(ir\varphi)$, $x_{Bs} = \exp(is\varphi)$. Для определения параметра φ названные авторы используют, вместо граничных условий, условия периодичности: $x_{A0} = x_{AN}$; $x_{B0} = x_{BN}$, из которых следует $\varphi_j = 2j\pi/N$. Последнее решение неудовлетворительно, так как приводит к вырожденным частотам, и оно заменяется условием $\varphi_j = j\pi/N$; $j = 1, \ldots, N-1$. Тогда при разложении (3) в ряд по степеням k_B/k_A, λ^0_{Aj} совпадают с (1), а λ^1_{Aj} отличаются от (2) отсутствием второго множителя. При малых j, т. е. для наиболее низких частот валентных колебаний, ф-ла (3) дает лучшие результаты нежели (2), так как ряд теории возмущений плохо сходится. При больших j ф-ла Питцера дает худшие результаты по сравнению с (2). Подчеркивается, что для более точного расчета частот валентных колебаний необходим учет их взаимодействия с колебаниями метильных групп.

М. К.

21708. Деформационная силовая постоянная молекулы четырехфтористого углерода. А и х а р а (Bending force constant of the carbon tetrafluoride molecule. A i h a r a E i k o), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1563—1564 (англ.)

Произведен расчет силовой постоянной колебания ν_2 CF_4; изменение энергии при этом смещении равно $\delta E = 8\pi^2 m_F r_0^2 \nu_2 \theta^2$. Полная волновая ф-ла молекулы $\Psi = \Psi_0 + \lambda\Psi_i$, где Ψ_0, Ψ_i — функции ковалентных и ионных структур. Расчет энергии молекулы E выполнен по методу валентных пар. В качестве атомных функций использованы аналитич. функции Слейтера. Силовая постоянная k деф. кол. равна $(^1/_2)(\partial^2 E/\partial\theta^2)_{\theta=0}$, 2θ — изменение угла FCF. Расчет приводит к ф-ле: $E = (H_{00} + 2\lambda S_{0i}H_{0i} + \lambda^2 H_{ii})/(1 + 2\lambda S_{0i} + \lambda^2)$, $H_{\alpha\beta} = \int\Psi_\alpha H\Psi_\beta d\tau/\int\Psi_\alpha\Psi_\beta d\tau$; $\alpha, \beta = 0, i$, $S_{0i} = \int\Psi_0\Psi_i d\tau$. Численные значения вторых производных по θ от H_{00}, H_{0i}, H_{ii}, S_{0i} при $\theta = 0$ равны 2,078; 2,278; 2,614 и —0,268; $k = 37$ *эв* при $\lambda = 1$. Опытное значение k составляет 49,3 *эв*.

М. К.

21709. Силовое поле, частоты колебаний, нормальные координаты, инфракрасные и интенсивности линий комбинационного рассеяния бензола. У и ф ф е н (The force field, vibration frequencies, normal coordinates, infra-red and Raman intensities for benzene. W h i f f e n D. H.), Philos. Frans. Roy Soc. London, 1955, **A248**, № 942, 131—154 (англ.)

Произведен расчет всех частот колебаний C_6H_6, C_6H_5D, *п*-, *м*-, *о*-$C_6H_4D_2$ и $C_6H_2D_4$, *симм*-$C_6H_3D_3$, $C_6H_3D_3$ (C_{2v}), C_6D_6 при следующих значениях силовых постоянных (10^5 *дн/см*) естественных колебательных координат для плоских колебаний связей: CC 5,757; *о*, *м*, *п*: C — C, C — C 0,430; 0,317; 0,370; CH 5,093; *о*, *м*, *п*: C — H, C — H 0,025; 0,008; —0,040; углов (β) связей C — H: с биссектрисой углов CCC: β 0,879; *о*, *м*, *п*: β, β —0,002; —0,003; —0,034; углов (α) CCC: α 1,031; *о*, *м*, *п*: α, α, 0,185; 0; 0; углов α с прилежащими связями CC —0,180; углов β со связями CC: *о*, *м*, *п* —0,028; 0,008; —0,028; углов β с прилежащими связями CH —0,127; для неплоских колебаний: изгибание связей CH (γ): 0,986; *о*, *м*, *п*: 0,012; —0,022; —0,017; кручение φ_j атомов C и H относительно связи $C_j - C_{j+1}$ 0,0290; φ_j, φ_{j+1}: —0,0100; γ_j, φ_j 0,014; γ_j, φ_{j+1} 0. Все остальные силовые постоянные приняты равными нулю. Для координат симметрии приняты следующие силовые постоянные: A_{1g}: CC 7,620; CH 5,120; A_{2g}: 0,833; B_{2g}: δ (кручение углеродного скелета относительно связи CC) 0,196; γ 0,525; γ, δ 0,245; E_g^+: α 0,846; CH 5,020; CC 5,380; β 0,851; α, CH 0; α, CC —0,18; α, β 0,22; CH, CC 0; CH, β 0; CC, β 0; E_g^- 0,342; A_{2u}: 0,248; B_{1u}: α 0,661; CH 5,100; α, CH 0; B_{2u}: CC 5,160; β 0,910; CC, β —0,13; E_u^+: δ 0,156; γ 0,430; δ, γ —0,160; E_u^-: β 0,914; CC 3,670; CH 5,150;

β, СС 0,18 / $\sqrt{2}$; β СН 0; СС, СН 0. Для всех колебаний указана форма колебаний и численные значения амплитуд в координатах симметрии. Вычисленные частоты совпадают с наблюденными или с неактивными, найденными рядом авторов, в пределах 2%. Для частот B_{2u} C_6H_6 и C_6D_6, при указанных выше силовых постоянных, получены значения 1629,8; 1122,3 и 1572,5; 822,8. Отмечено, что частотами B_{2u} могут быть найденные ранее (Mair R. D., Hornig D. F., J. Chem. Phys., 1949, 17, 1236): 1310, 1150 и 1285, 825. Соответствующие силовые постоянные: СС 3,940; β 0,822; СС β (0,30). Вычислены интенсивности и деполяризации в спектрах комб. расс. и интенсивности в ИК-спектрах бензола и всех перечисленных выше его производных. В расчете интенсивностей комб. расс. учитывались множители $[1 - \exp(-h\nu/kT)]\,(1 - \nu/\nu_0)^{-4}$. Интенсивности приняты равными величине $45\alpha'^2 + 13\gamma'^2$. Хорошее совпадение вычисленных и наблюденных интенсивностей и деполяризаций достигнуто при значениях $\alpha'^2 = (9{,}6S'_1 - 2{,}7S'_2)^2$, $\gamma'^2 = (8{,}9S'_1 - 7{,}8S'_2)^2$ A_{1g}; $\gamma'^2 = (3{,}8S'_6 + 4{,}1S'_7 - 3{,}2S'_8 + 0{,}8S'_9)^2$ E_{2g}; $\gamma'^2 = 3\,[(\partial\alpha_{x^*z^*} / \partial S_{10a})\, S'_{10a} + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})\,\omega_y]^2$ E_{1ga}, где S' — амплитуды соответствующих колебаний в координатах симметрии. Они равны производным координат симметрии по нормальным координатам, α — компоненты тензора поляризуемости всей молекулы x^*, y^* — средняя плоскость атомов С при неплоских колебаниях: $\omega_y = \sqrt{3}R_a\,(1 + r_0/R_0)\, mS_{10a}/I_y$, I_y — момент инерции относительно оси, проходящей через атомы С в пара-положении. Для E_{1g} численное значение γ'^2 имеет вид: $\gamma'^2 = (0{,}41S'_{10} + 10{,}2\omega)^2$, где ω — амплитуда либрации в радианах. Сделан вывод, что в C_6H_6 поляризуемость связи С — Н в перпендикулярном к ней направлении больше, нежели в направлении самой связи. Интенсивности в ИК-спектре неплоских и плоских колебаний вычислены по ф-лам, дающим удовлетворительное согласие с эксперим. данными: $(\nu/1000)\,(25S'_{A_{2u}})^2$; $(\nu/1000)\,(17S'_{18} + 14S'_{19} + 16S'_{20})^2$, где S'_{18}, S'_{19}, S'_{20} — амплитуды координат симметрии типа β, СС и СН колебания E^-_u. Производные компонент дипольного момента для вырожденных колебаний связаны соотношением: $\partial\mu_y/\partial S_a = -\,\partial\mu_x/\partial S_b$. Указано направление колеблющегося диполя для определенных фаз вырожденных колебаний. М. К.

21710. Классификация типов колебаний, возникающих из гармоник или комбинаций вырожденных колебаний со специальным рассмотрением трижды вырожденных колебаний. Д ю к ю л о (Dénombrement des modes vibrationnels résultant des harmoniques ou des combinaisons entre vibrations dégénérées, avec la considération particulière des vibrations triplement dégénérées. D u c u l o t C a m i l l e), J. phys. et radium., 1954, 15, № 7-8-9, 644—646 (франц.)

На основе теории групп (теория представлений) рассматриваются правила отбора в колебательных спектрах для обертонов и составных частот вырожденных (в частности трижды вырожденных) колебаний. Дан строгий матем. анализ этой задачи. М. В.

21711. Спектроскопическое изучение изомера перекиси водорода. Ж и г е р, С е к к о (Étude spectroscopique d'un isomère du peroxyde d'hydrogène. G i g u è r e P a u l A., S e c c o E. A.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 6, 508—510 (франц.)

Если в парах воды при низком давлении осуществить электрич. разряд и затем при т-ре жидкого воздуха заморозить продукты диссоциации, то образуется стеклообразное стабильное бесцветное в-во (I), которое при т-ре —115° разлагается с выделением O_2. При комнатной т-ре получается 60%-ный р-р H_2O_2 в воде. Высказывалось предположение, что при т-ре жидкого воздуха этот продукт является изомером перекиси водорода, которому приписывалась ф-ла $H_2O^+ - O^-$. Исследованы ИК-спектры в области 2—12 μ при т-ре жидкого воздуха стеклообразного осадка и его дейтерированного аналога I. Найдены частоты, которые отнесены к следующим молекулам (*см*$^{-1}$): H_2O 3350, 1650; H_2O_2 3250, 2870, 1425; новые полосы 1710, 1305, 1255; D_2O 2475, 1250; D_2O_2 2375, 1090, 1000, 880; новые полосы 1250, 1305, 950. Частоту 1305 *см*$^{-1}$ авторы первоначально отнесли к валентным колебаниям связи О — О в I. Однако в примечании к статье авторы, ссылаясь на последующие эксперименты, указывают, что эта частота должна быть порядка 880 *см*$^{-1}$ как частота связи О—О в H_2O_2 и что первоначальное ее отнесение было ошибочным, так что поставленный опыт не подтвердил существования изомера I. А. М.

21712. Изучение некоторых пиридинов и их N-оксидов методом инфракрасной спектроскопии. К о с т а, Б л а з и н а (Infrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen Pyridinen und deren N-Oxyde. C o s t a G., B l a s i n a P.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 4, № 1/2, 24—35 (нем.)

Исследуются ИК-спектры 4-хлорпиридина (I), 4-метоксипиридина (II), 4-нитропиридина (III), а также спектры N-оксида I (IV), N-оксида II (V), N-оксида III (VI) и N-оксида пиридина (VII). Спектры получены в твердом, жидком состояниях и в р-ре в CS_2. Частота кольца пиридина (VIII) (1599 и 1583 *см*$^{-1}$) переходят в I в одну интенсивную частоту 1572 *см*$^{-1}$, в II 1599 и 1578 *см*$^{-1}$, в III 1609 и 1578 *см*$^{-1}$. У III в этой области наблюдается частота 1525 *см*$^{-1}$, относящаяся к несимметричному вал. кол. нитрогруппы. Две частоты вал. кол. СС в VIII 1482 и 1440 *см*$^{-1}$ переходят в I в 1486 *см*$^{-1}$ (возможно в 1486 и 1412 *см*$^{-1}$), в II наблюдается четыре частоты 1504, 1461, 1445, 1428 *см*$^{-1}$, из которых две принадлежат метильной группе, в III частот в этой области не обнаружено. Отмечается появление частоты группы OCH_3 в II 1290 *см*$^{-1}$ и симметричной частоты NO_2 в III у 1350 *см*$^{-1}$. В спектрах I—III в области 900—1200 *см*$^{-1}$ наблюдается большее кол-во полос, чем у VIII, что объясняется частичным расщеплением частот VIII. Частота колебания кольца ~990 *см*$^{-1}$ имеется в I—III с отклонением в пределах 10 *см*$^{-1}$. Полоса 1031 *см*$^{-1}$ в II отнесена к группе OCH_3. Частота кольца в VII у 1606 *см*$^{-1}$ наблюдается в V при 1625, в VI при 1607 *см*$^{-1}$, но отсутствует в IV. Частота VII 1464 *см*$^{-1}$ переходит в 1448 и 1475 *см*$^{-1}$ в IV, 1501 и 1439 *см*$^{-1}$ в V и 1461 в VI. В VI найдена полоса симметричной частоты NO_2 у 1512 *см*$^{-1}$, несимметричные частоты находятся (в р-ре CS_2) у 1364, 1337 *см*$^{-1}$. Благодаря влиянию группы NO частоты группы OCH_3 понижены до 1293, 1303, 1319 *см*$^{-1}$. Частота вал. кол. N = O, наблюдаемая в твердом VII у 1242 *см*$^{-1}$ в р-ре CS_2, найдена в виде двойной полосы 1274, 1270 *см*$^{-1}$. Изменение агрегатного состояния мало влияет на другие частоты. В р-рах других соединений частота N = O мало изменена в IV, повышена на 32 *см*$^{-1}$ в V и понижена на 33 *см*$^{-1}$ в VI, что объясняется изменением характера связи NO вследствие сопряжения. Вычислены силовые постоянные связи NO (10^5 *дн/см*) IV 5,78; V 6,28; VI 7,06, VII 6,74. В V и VI эта полоса двойная, вероятно, из-за межмолекулярного взаимодействия. Смещение частоты N = O в V и VI в противоположные стороны подтверждает представление о двойственном

характере связи $N = O$, одновременно электродонорном и электроакцепторном. Ю. Е.

21713. Исследования спектров растворов полимерных электролитов в инфракрасной области. II. Протеины. Эрлик, Сезерленд (Infrared studies on solutions of polymeric electrolytes. II. Proteins. Ehrlich Gert, Sutherland G. B. B. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5268—5272 (англ.)

При изучении ИК-спектра N-метиламида янтарной к-ты, являющегося модельным соединением для глобулярных протеинов, в р-ре в D_2O, DCl, NaCl и NaOD в области 5—8 μ были обнаружены изменения, связанные с изменением pD. Эти изменения определяются изменением числа групп COOD и COO^- (полосы 1570 и 1403 $см^{-1}$). Поглощение, вызываемое в этой области спектра наличием пептидных групп (полоса 1626—1645 $см^{-1}$), остается неизменным. Эти р-ры являлись моделью для альбумина бычьей плазмы и β-лактоглобулина. В этих белках в изоионной точке существуют диполярные ионы; группы COO^- в кислых р-рах превращаются в COOD. Для того, чтобы наблюдать полосу COO^- у 1570 $см^{-1}$, которая обычно перекрывается пептидной полосой у 1540 $см^{-1}$, необходимо было работать с р-рами дейтеропроизводных, что давало смещение полосы 1540 $см^{-1}$ к 1500 $см^{-1}$. Авторы указывают на возможность применения ИК-спектроскопии для нахождения гуанидиновых групп $C(NH_2)_2NH$ в δ-гуанидино-α-аминовалериановой к-те и групп SH в цистеине. Возможно также исследовать ионизацию гистидина и тирозина. Приведены кривые поглощения исследованных белков в р-рах в D_2O, DCl, NaCl и NaOD и таблица с отнесением частот. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 3172. Е. П.

21714. Влияние растворителей на частоту валентного колебания C=O ацетона, ацетофенона и циклогексанона. Жозьен, Лакомб (Influence des solvants sur la vibration de valence C=O de l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone. Josien Marie-Louise, Lascombe Jean), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 2, 162—168 (франц.)

Исследовано влияние полярных и неполярных р-рителей на положение ИК-полосы валентного колебания $C = O$ ацетона (I), ацетофенона (II), циклогексанона (III). Для неполярных р-рителей удовлетворяется соотношение $\Delta\nu/\nu \sim (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, где ε — диэлектрич. проницаемость р-рителя; в полярных р-рителях это соотношение не удовлетворяется. Смещение частот $C = O$ при растворении в галоидметанах возрастает с ростом числа атомов Cl и, особенно, Br, напр. для III частота $C = O$ равна 1708 в CH_2Cl_2, 1705 в $CHCl_3$, 1706 в CH_2Br_2 и 1701 $см^{-1}$ в $CHBr_3$. Сопоставление спектров комб. расс. и ИК-спектров указывает на различие в положении найденных частот $C = O$ для жидкого I (1709 и 1716 $см^{-1}$ соответственно) и близкие значения для II и III, в р-рах различие отсутствует. Это объясняется возможностью образования димеров I в жидком состоянии. Ю. Е.

21715. Инфракрасные спектры поглощения некоторых антибиотиков в треххлористой сурьме. Лачер, Битнер, Парк (The infrared absorption spectra of some antibiotics in antimony trichloride solution. Lacher J. R., Bitner J. L., Park J. D.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 7, 610—614 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 1—12 μ ауреомицина (I), террамицина (II), тетрациклина (III) и хлоргидратов I и II в р-рах в расплавленной $SbCl_3$. Приведены кривые поглощения для слоев разной толщины и таблицы частот. Дано следующее отнесение колебательных частот в μ: 1,91—1,96 2 ν $C = O$; 2,75 спирт. OH; 2,81 OH; 2,91 N — H в NH_2 асимм.; 3,03 N — H в NH_2 симм.; 3,21—3,29 C — H ароматич. кольца; 3,36—3,39 C — H алифатич.; 5,96—6,02 $C = O$; 6,28 деф. кол. NH_2; 6,86—6,95 деф. кол. C — H групп CH_3; 7,28—7,30 C → N; 8,05—8,20 деф. неплоские кол. C — H; 9,50—9,55 деф. кол. спирт. групп OH. Полоса поглощения у 2,81 μ приписывается или водородной связи или таутомерной енольной форме, с участием атомов 10, 11 и 12 (нумерацию см. РЖХим, 1955, 26339). Водородная связь может возникать между карбонильной группой в положении 1, гидроксилом в 12 и амидной группой в 2. Гидроксильная группа в 3 может образовывать водородную связь как с амидной группой в 2, так и с диметиламиногруппой в 4. Для карбонильной группы в 11 возможна водородная связь как с гидроксильной группой в 10, так и в 12. Учитывая значения pK_a, найденные для хлоргидратов, можно отнести полосу 2,81 μ к енольной форме, а полосу 3—3,5 μ к водородной связи. Спектры поглощения всех исследованных в-в очень похожи, но в II и его хлоргидрате наблюдаются заметные отличия. Появляются полосы у 2,96; 3,10; 4,28 и 4,30 μ, приписанные гидроксильной группе в положении 5, которая может образовывать внутримолекулярную водородную связь с гидроксильной группой в 6 и диметиламиногруппой в 4. Полосы 4,28 и 4,30 μ отнесены к водородной связи O — H... O с расстоянием 2,55 A, в которой атом H расположен посредине между атомами O, или, что менее вероятно, к колебаниям групп $C \equiv N$, образующихся путем дегидратации амидных групп р-рителем. В хлоргидрате III полоса карбонильных групп двойная (5,71 и 5,96 μ), т. е. в отличие от других антибиотиков одна из карбонильных групп свободна. Возможно, что полосы у 6,2 и 6,6 μ принадлежат колебаниям фенильного кольца, а 6,28 μ — деф. кол. групп NH_2. В I и его хлоргидрате полоса 6,2 μ отсутствует. Е. П.

21716. Исследование поглощения на силикагеле с помощью инфракрасных спектров. Иосино (Infrared study of the adsorption on silica gel. Yoshino Tsuneo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1564—1565 (англ.)

Путем оценки интенсивности соответствующих ИК-полос поглощения оценено соотношение между повернутой и *транс*-формами 1,2-дихлорэтана (I) и между кето- и енольными формами ацетилацетона (II) в р-ре в $CHCl_3$, в жидком состоянии и при адсорбции на силикагеле. Найдено увеличение кол-ва повернутой формы I за счет *транс*-формы при переходе от р-ра к жидкому I и адсорбату (отношение 1; 1,4; 1,9 соответственно) и увеличение кол-ва кетоформы за счет енольной в II (отношение 1; 2,4; 8,6 соответственно). Степень превращения при адсорбции близка к наблюдаемой при растворении I и II в сильнополярных р-рителях, поэтому авторы приписывают силикагелю полярный характер. Для получения ИК-спектров силикагеля последний в виде пасты с амиловым спиртом наносился тонким слоем и осушался на соляной пластинке при 300°. Диаметр частиц силикагеля равен 0,7—0,9 μ. На полученную пленку адсорбировались пары I и II в кол-ве, меньшем, чем для создания мономолекулярного слоя. Ю. Е.

21717. Относительные интенсивности полос полносимметричных колебаний в спектре комбинационного рассеяния газообразного неопентана. Маттерсон, Вудуорд (Relative intensities of totally symmetrical vibrations in the Raman spectrum of gaseous neopentane. Matterson A. H. S., Woodward L. A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A231**, № 1187, 514—521 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, **1955**, 28291) с целью проверки предположения о том, что

поляризуемость связей не меняется при изменении их направления (Волькенштейн М. В., Докл. АН СССР, 1941, **32**, 185), измерены относительные интенсивности линии полносимметричных колебаний в спектре комб. расс. газообразного неопентана при давлении $\sim 1^1/_2$ *атм*. Найдены следующие линии комб. расс. (в *см*$^{-1}$): 734 (с., р.), 929 (с., оч. ш.), 1443 (оч. сл., ш.), 2874 (умеренно с., ш.), 2923 (с., оч. р.) и 2966 (с.,ш.). Измеренное отношение интенсивности линий полносимметричных колебаний 2923 ν_1 и 734 ν_3, оказалась равным 1,96 ± 0,08. Линия полносимметричного деф. кол. CH_3 (ν_2) не найдена. Для того, чтобы выяснить появляется ли последняя в жидкости вследствие межмолекулярного взаимодействия, был специально исследован спектр жидкого неопентана. В полученном спектре указанная линия также не была найдена. Исходя из найденного отношения $J(\nu_1)/J(\nu_2)$, авторы вычислили $\bar{\alpha}'_{(C-C)}$ и $\bar{\alpha}'_{(C-H)}$, получив вследствие неопределенности в знаке четыре ряда значения, соответственно +2,05 и 1,08, −2,05 и −1,08, +2,20 и − 0,95, −2,20 и +0,95. Из последних теоретически вычислена интенсивность линии ν_2 по сравнению с ν_1: 0,095 или 0,062. Низкие значения интенсивности согласуются с отсутствием линии ν_2 в спектре и подтверждают правильность рассматриваемого приближения. В. А.

21718. Исследование строения растворов галогенидов цинка, кадмия и ртути, растворенных в чистом виде и в присутствии ионов галогенов в различных растворителях с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Условия существования молекул AX_2, X—A—Y и ионов AX_4^{2-} и $AX_n\,Y_{4-n}^{2-}$. Д е л ь в а л л ь (Étude au moyen de l'effet Raman de la constitution des solutions d'halogénures de zinc, de cadmium et de mercure, dissous seuls ou en présence d'ions halogènes, dans divers solvants. Conditions d'existence des molécules AX_2 et X—A—Y et des ions AX_4^{--} et $AX_nY_{4-n}^{--}$. D e l w a u l l e M a r i e - L o u i s e, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1294—1299 (франц.)

Получены спектры комб. расс. галогенидов Zn, Cd и Hg в р-рах. В спектрах р-ров $ZnHal_2$ и CdJ_2 в слабоионизирующих р-рителях (спирты от C_4H_9OH, ацетон) имеется одна сильно поляризованная частота, характерная для неионизованных линейных молекул. В C_2H_5OH, CH_3OH и H_2O имеется неионизованная молекула и еще один комплекс в случае CdJ_2 и $ZnCl_2$ и два комплекса у $ZnBr_2$ и ZnJ_2. Галогениды Hg в спиртах, вероятно, не ионизируются. В смесях типа $AX_2 + AY_2$ обнаружено существование молекул линейного типа X — A — Y, характеризующихся двумя поляризованными линиями. Положение этих частот вычислено в хорошем соответствии с опытом, в частности, $HgCl_2$ характеризуется частотой 320, $HgBr_2$ 205, их смесь имеет кроме этих двух линий еще 232 и 345 (Cl — Hg — Br); $ZnCl_2$ 305, $ZnBr_2$ 208, их смесь (Cl — Zn — Br) 240 *см*$^{-1}$ (другая линия, предположительно расположенная у 410 *см*$^{-1}$, не найдена). Доказывается существование тетраэдрич. ионов типа AX_4^{2-}, где A = Cd, Zn, Hg, X = Cl, Br, J. Показано, что смешивание ионов типа AX_4^{2-} и AY_4^{2-} приводит к образованию смешанных ионов, напр., соединение CdJ_2^{2-} и $CdBr_4^{2-}$ приводит к образованию $CdBrJ_3^{2-}$, $CdBr_2J_2^{2-}$, $CdBr_3J^{2-}$, каждый из них характеризуется своей полносимметричной частотой, изменяющейся в ряду X_nAY_{4-n} (где $n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4$). В частности, для рассмотренного примера частота ν_1 имеет величину (от CdJ_4^{2-} до $CdBr_4^{2-}$, последовательно): 117, 124, 132, 144 и 163 *см*$^{-1}$. Указывается на возможность образования ионов $ZnBr_3^-$, ZnJ_3^-, $HgBr_3^-$, HgJ_3^-. Ю. Е.

21719. Использование спектров комбинационного рассеяния для проверки чистоты алленовых углеводородов, полученных при пропаргиловой перегруппировке. П ь о, Г о д м а р (Application de la spectrographie Raman à la vérification de la pureté des carbures alléniques obtenus par transposition propargylique. P i a u x L é o n, G a u d e m a r M a r c e l), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 24, 2328—2329 (франц.)

Из пропаргилбромида и RMgBr получены монозамещ. аллены: гептадиен-1,2; октадиен-1,2; 5-метилгексадиен-1,2; пентадиен-1,2; 1-фенилпропадиен-1,2. В спектрах комб. расс. этих соединений найдены две характеристич. интенсивные линии ~1100 и 1130 *см*$^{-1}$, относящиеся к кумулированным двойным связям, две линии C — H 2990 и 3060 *см*$^{-1}$ и слабая линия ~1962 *см*$^{-1}$. В 1-фенилпропадиене-1,2 наблюдаются две интенсивные линии 1940 и 1975 *см*$^{-1}$ при понижении частот кратных связей до 1065 и 1080 *см*$^{-1}$. Ю. Е.

21720. Эффект Штарка в молекуле — симметричном волчке при больших напряженностях поля. Ш л и р (Der Stark-Effekt des symmetrischen Kreiselmoleküls bei hohen Feldstärken. S c h l i e r C h r i s t o p h), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 16—18 (нем.)

Приводится решение ур-ния Шредингера для симметричного волчка в электрич. поле, когда энергия возмущения, обусловленного полем, больше энергии вращения. Решения даются в виде графиков зависимости $\eta = \varepsilon - K^2(A - B)/B$ от $\lambda = \mu E/B$ (где A и B — вращательные постоянные, $\varepsilon = W/B$, W — энергия, K — импульс вращения вокруг оси волчка, μ — дипольный момент, E — напряженность поля) и $\mu_{эфф}/\mu = -\partial\varepsilon/\partial\lambda = -\partial\eta/\partial\lambda$ от λ для разных значений квантовых чисел J (полный импульс), K и M (компонента импульса вдоль поля). Для $KM = 0$ кривые аналогичны кривым, полученным для двухатомных молекул (Hughes H. K., Phys. Rev., 1947, **72**, 614). М. В.

21721. Парамагнитное резонансное поглощение Mn^{2+}. М а к - Л е й н, К о р (Paramagnetic resonance absorption in Mn^{2+}. M a c L e a n C., K o r G. J. W.), Appl. Scient. Res., 1955, **B4**, № 6, 425—433 (англ.)

Изучена ширина линий (ШЛ) парамагнитного резонанса ионов Mn^{2+}, входящих в состав различных солей. Согласно теории Ван-Флека (Van Vleck J. H., Phys. Rev., 1948, **74**, 1168), ШЛ парамагнитного резонанса определяется: 1) спин-решеточным взаимодействием, 2) анизотропией зеемановского расщепления магнитных уровней иона, находящегося в кристаллич. поле, 3) спин-спиновым и 4) обменным взаимодействием. Естественная ШЛ пренебрежимо мала. Для иона Mn^{2+} в S-состоянии уширение линии благодаря взаимодействиям 1) и 2) мало. Линия, ширина которой определяется спин-спиновым взаимодействием, имеет гауссову форму. Отношение 4-го $\langle\Delta H^4\rangle_{cp}^{1/4}$ и 2-го $\langle\Delta H^2\rangle_{cp}^{1/2}$ моментов этой линии (МЛ) равно 1,32. Обменные взаимодействия сужают линию, тем самым увеличивая 4-й и уменьшая 2-й МЛ; разность $\langle\Delta H^4\rangle_{cp}^{1/4}/\langle\Delta H^2\rangle_{cp}^{1/2}$ 1,32 определяет величину обменных взаимодействий. Длина волны переменного поля равна 3 *см*; измерения производились на порошках 14 неорганич. и 11 органич. солей. Обменные взаимодействия имеются в ферромагнитных солях MnF_2, MnS (отношения 4-го и 2-го МЛ 1,39 и 1,40 соответственно), в $MnCl_2$ (безводная), $MnSO_4 \cdot 1H_2O$, $MnSO_4$, $MnCO_3$ (аморфная), $MnCO_3$ (кристалл), $Mn_3(CO_4)_2 \cdot 3H_2O$,

MnB_4O_7 (отношения моментов 1,40; 1,46; 1,35; 1,39; 1,43; 1,38; 1,34 соответственно) и не имеются в $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $MnP_2O_7 \cdot 3H_2O$, $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot 1H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (отношение МЛ 1,23; 1,28; 1,32; 1,31; 1,31). Эти результаты объясняются теорией Ван-Флека: когда ионы удалены благодаря присутствию кристаллизационной воды, обменных сил нет. Различные результаты для двух солей фосфорных к-т с равным числом молекул воды объясняются их структурной ф-лой. Во всех исследованных органич. солях (кроме $Mn(C_3H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$) найдены отношения моментов, значительно большие, чем 1,32. Однако ионы Mn^{2+} удалены на значительно бóльшие расстояния, чем в неорганич. солях. Поэтому авторы сомневаются в применимости теории Ван-Флека к в-вам, молекулы которых имеют форму длинных цепочек, так как именно молекулы с длинной цепочкой имеют наибольшее отношение МЛ: для $Mn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ это отношение равно 1,56. Высказывается мнение, что форма линии отличается от гауссовой не благодаря обменным силам, а благодаря определенному строению органич. в-в. Предположение о наличии корреляции между большим отношением МЛ и ненасыщ. группами в органич. молекулах (Lancaster F. W., Gordy J., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1181) не подтвердилось. К. В.

21722. Обратимое взаимопревращение плоской и тетраэдрической конфигураций у некоторых комплексных соединений никеля в растворе. Фудзии, Сумитани (Reversible change between the planar and tetrahedral configurations in some nickel complexes in solution. Fujii Saburo, Sumitani Mitukuni), Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 49—54 (англ.)

С целью проверки высказанного ранее (Willis B., Mellor D. P., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1237) предположения о возможности перехода некоторых комплексных соединений Ni (в которых атом Ni связан непосредственно с двумя атомами O и двумя атомами N) из плоской диамагнитной (dsp^2) в тетраэдрич. парамагнитную (sp^3) форму при растворении и термич. равновесии между этими изомерными формами исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости (от 8 до 100°) и спектров поглощения в области 300—700 *мμ* $(-OC_6H_4CHO)_2Ni$ (**I**); $(-OC_{10}H_{14}CH=NCH_2)_2Ni \cdot 3H_2O$ (**II**); $(-OC_6H_4CH=NOH)_2Ni$ (**III**); $(-OC_6H_4CH=NCH_3)_2Ni$ (**IV**); $(-OC_6H_4CH=NH)_2Ni$ (**V**) в твердом состоянии и в р-рах в толуоле, ксилоле, *н*-пропиловом спирте, хлороформе, диоксане, метилэтилкетоне и тетрагидрофуране. Соединение **I** парамагнитно в твердом состоянии и в р-рах с $\mu_{эфф}=3{,}18\ \mu_B$. Соединения **II—V** в твердом состоянии диамагнитны и парамагнитны в р-ре. Отчетливая температурная зависимость магнитных свойств обнаружена только для **IV**. С повышением т-ры парамагнетизм р-ров **IV** сильно снижается. Из линейной зависимости $\lg K = C_{диа}C_{пара}$ (C — конц-ия) от $1/T$ найдена энергия перехода из парамагнитной в диамагнитную форму (в *ккал/моль*): в хлороформе 4,6; ксилоле 8,3; в толуоле 7,9. Спектры поглощения р-ров всех соединений имеют интенсивную полосу ($\varepsilon=10^3-10^4$) вблизи 400 *мμ*, вероятно, обусловленную поглощением органич. адденда, несколько сдвинутую в длинноволновую область при комплексообразовании. Соединения **II—V** имеют дополнительно слабую полосу ($\varepsilon \leqslant 10^2$) в области $\sim$600 *мμ*, интенсивность которой возрастает с ростом т-ры. Вероятно, эта слабая полоса вызвана присутствием диамагнитных плоских молекул. Спектральные данные подтверждают, что разница в устойчивости плоской и тетраэдрич. конфигураций соединений **II—V** так мала, что под влиянием молекул р-рителя легко осуществляется обратимое превращение их друг в друга. В. Б.

21723. Диамагнетизм метиленовой группы и строение молекул. Матхур, Канекар (Diamagnetism of the methylene group and molecular structure. Mathur R. M., Kanekar C. R.), J. Scient and Industr. Res., 1955 (B — C), **14**, № 7, 357—358 (англ.)

Среднее значение магнитной восприимчивости ($\chi \cdot 10^6$) метиленовой группы, найденное из сопоставления окси- и метоксипроизводных кумарина, равно 10,68, а из кумарина и его метилпроизводных 11,92. Отличие объясняется ионным характером связи CO, который оценивается в 20% из электроотрицательностей, и в 30% — из данных по магнитной восприимчивости. Вследствие этого атом C группы OCH_3 приобретает положительный заряд, что вызывает понижение χ. Изменение в значении χ_{CH_2} может служить характеристикой структуры соединений. М. Л.

21724. Оптическая активность и химическое строение. Сообщение 2. Монозамещенные в ядре дибензальпроизводные (+)-3-метилциклогексанона. Нердель, Гнаук, Кресе (Optische Aktivität und chemische Konstitution. 2. Mitteilung: Monokernsubstituierte Dibenzalverbindungen des (+)-3-Methylcyclohexanons. Nerdel Friedrich, Gnauck Bernhard, Kresze Günter), Justus Liebigs Ann. Chem., 1953, **580**, № 1, 35—43 (нем.)

Для подтверждения предложенных ранее правил о влиянии заместителей на оптич. активность (сообщение I, Nerdel F., Kresze G., Z. Elektrochem., Ber. Bunsen ges. phys. Chem., 1952, **56**, 234) исследовано вращение 2,6-дибензальпроизводных (+)-3-метилциклогексанона, у которых бензальные группы имеют заместители в пара- или мета-положениях: 2-*м*-Cl, 2-*n*-NO_2, 2-*n*-Cl, 2-*n*-Br, 2-*n*-J, 2,6-ди-*n*-Br, 2,6-ди-*n*-J, 6-*n*-Cl. У несимметричных производных в отличие от симметричных производных величина $[M]_\lambda^t$ в бензоле, ацетоне, хлороформе зависит от природы р-рителя, причем наблюдается следующий ход: бензол: *м*-Cl > > *n*-NO_2 > *n*-Br, *n*-Cl, *n*-J, H; ацетон: *м*-Cl, *n*-Cl, *n*-J, *n*-NO_2 > *n*-Br > H; хлороформ: *n*-NO_2, *м*-Cl > *n*-J, *n*-Br, *n*-Cl, H. Авторы объясняют зависимость от р-рителя тем, что разные заместители влияют на *M* в противоположных направлениях. Наблюдаемые закономерности обсуждаются путем рассмотрений распределения электронной плотности в основном и возбужденных состояниях. Аномальная дисперсия для линий *C*, *D*, *F* и Hg обнаружена для р-ров в бензоле у следующих производных: *n*-Cl, *n*-J; в хлороформе: *n*-Br, *n*-J. (+)-3-Метилциклогексанон (**I**) получ. действием 20%-ной H_2SO_4 в этаноле на (+)-пулегон (кипячение 22 часа), выход **I** 76%, т. кип. 95—105°; $[\alpha]_D^{20}=+12{,}85°$. Из 11,2 *г* **I** и 5,3 *г* C_6H_5CHO в 30 *г* 10%-ного NaOH и 835 *мл* воды (45 дней стояния) получен (—)-3-метил-6-бензальциклогексанон, т. пл. 60,5—61,5° (из петр. эф.). В тех же условиях, но при 10°, в течение 3 дней получен (—)-3-метил-6-(α-оксибензил)-циклогексанон, т. пл. 105—105,5° (из петр. эф.), $[M]_D$ — 245° (C_6H_6 c : 1,012). Аналогично из 11,2 *г* **I** и 7 *г* *n*-ClC_6H_4CHO (40 дней) получен (—)-3-метил-6-*n*-хлорбензальциклогексанон, т. кип. 185—210°/14 *мм*; т. пл. 62,5—63,5° (из петр. эф.), $[M]_D$ —102° (бензол, c : 0,549). Несимметричные дибензальпроизводные получены из монобензальпроизводных (1 *г* при смешении их с 1 *экв* C_6H_5CHO), 10 *мл* 7%-ного р-ра CH_3ONa (способ A) или 20 *мл* 2%-ного CH_3ONa (способ Б). По способу A получены (перечисляются в-во, т-ра р-ции °C, выход %, т. пл. °C, $[M]_D^0$ в C_6H_6): 2-*n*-хлорбензаль-3-метил-6-бен-

зальциклогексанон, 40—50 (30 мин.), 41, 100—100,5 (из петр. эф.), —47° (c : 0,239); 2-*n*-бром-3-метил-6-бензальциклогексанон, 20, 58, 105,5—106,5 (из хлф.—CH_3OH), —63° (c : 0,408); 2-*n*-иод-бензаль-3-метил-6-бензальциклогексанон, 20, 68, 116,5—117,5 (из петр. эф.), —84° (c: 0,744). По способу Б получены: 2-*м*-хлорбензаль-3-метил-6-бензальциклогексанон, 20° (14 дней), 70, 92,5—93,5 (из петр. эф.), +53° (c: 0,522); 2-*n*-нитробензаль-3-метил-6-бензальциклогексанон 20, 91, 147,5—148,5 (из CH_3OH), +24° (c : 0, 280); 2-бензаль-3-метил-6-*n*-хлорбензальциклогексанон 20; 77, 121—122, —47° (c : 0,961). Симметрично замещенные дибензальпроизводные I получены смешением 2 *г* I с 2—3 молями замещ. бензальдегида в 20 *мл* метанола с добавкой капли 45%-ного KOH; получены: 2,6-ди-(*n*-бромбензаль)-3-метилциклогексанон, —, 73, 142,5 (из петр. эф.), —13° (c : 0,335); 2,6-ди-(*n*-иодбензаль)-3-метилциклогексанон, —, 85, 152—153 (из CH_3OH), —4° (c : 0,656); 2,6-ди-(*n*-хлорбензаль)-3-метилциклогексанон, —,60, 147—148 (из хлф.—CH_3OH), —; 2,6-ди-(*м*-хлорбензаль)-3-метилциклогексанон, —, 43, 93—94° (из хлф. — CH_3OH), —; 2,6-ди-(*n*-куминаль)-3-метилциклогексанон, —,96—97° (из петр. эф.),—. Е. К.

21725. Магнитная вращающая способность окиси азота при низком давлении. Мальман, Гранж (Pouvoir rotatoire magnétique de l'oxyde azotique sous faible pression. Mallemann René de, Grange Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 5—7 (франц.)

Исследовалась магнитная вращающая способность NO при давл. 200—2500 *мм* рт. ст. и т-рах 6—85°. Температурная зависимость вращения согласуется с теорией Ван-Флека. Постоянная Верде для газа при 16° и 578 *м*μ составляет 462 μ*радиан*, уд. вращение не зависит от давления в исследованном интервале. Дисперсия характеризуется отношениями: для λ 578 *м*μ 1; 546 1,14; 436 1,93. М. В.

21726. Дипольный момент и электронное строение внутримолекулярных-ионоидных ароматических нитросоединений в разбавленном бензольном растворе. Молль, Липперт (Dipolmoment und Elektronenstruktur von innermolekular-ionoiden aromatischen Nitroverbindungen in verdünnter benzolischer Lösung. Moll F., Lippert E.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 10, 853—859 (нем.)

Измерены дипольные моменты μ в C_6H_6 (в *D*): 4-диметиламино-4′-нитростильбена (I) 7,61; 4-амино-4′-нитростильбена (II) 6,83; 4-метокси-4′-нитростильбена (III) 5,61; 4-метил-4′-нитростильбена (IV) 5,27; 4-диметиламино-4′-нитродифенила (V) 6,93; 4-амино-4′-нитродифенила (VI) 6,42; *n*-нитродиметиланилина (VII) 6,84; *n*-нитроанилина (VIII) 6,14. Значения μ найдены из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и коэфф. преломления по предложенному ранее методу (Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 714; 1951, **47**, 753; Smith J. W., ibid., 1950, **46**, 394). Из значения μ по ур-нию $\mu = \mu_x + \mu_y + c_d^2 \mu\lambda$, где для случая 4,4′-дизамещенных дифенила *x* и *y* соответствуют DC_6H_5 (анилин) и C_6H_5A (нитробензол), а *d* отвечает структуре $\overset{+}{D}=C_6H_4=C_6H_4=\overline{A}$, $\mu_d = 0{,}6el_d, l_d$ — расстояние A — D, оценены доли полярной структуры c_d^2. Из полученных данных следует, что μ исследованных соединений увеличивается с ростом электронодонорных свойств (IV → III → II → I), которые повышаются в последовательности $CH_3 \rightarrow OCH_3 \rightarrow NH_2 \rightarrow N(CH_3)_2$. В том же направлении меняется часть полярной структуры $\Delta\mu$ в общем моменте, а также c_d^2. Величины μ и $\Delta\mu$ растут также с длиной сопряженной системы (VIII → VI → II, VII → V, I). А. З.

21727. Определение эффективных дипольных моментов молекул и структурного фактора полярных жидкостей и полимеров. Михайлов Г. П., Сажин Б. И., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 10, 1696—1702

В ур-ние поляризации конденсированной системы вместо квадрата дипольного момента свободной молекулы μ_0^2 входит произведение $\mu\mu^*$, где μ — дипольный момент молекулы в конденсированной системе, а $\mu^* = \mu g$ — момент некоторой области, индуцированный одной из входящих в нее молекул (*g* — структурный фактор). Предложены ф-лы, позволяющие оценить величины μ_0 и $\mu\sqrt{g}$ из эксперим. температурно-частотных зависимостей вещественной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрич. проницаемости конденсированного в-ва. Вычисление производится методом, развитым ранее (Fuoss R., Kirkwood J., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 385). Ф-ла для $\mu\sqrt{g}$ отличается от полученной в цитированной работе ф-лы, основанной на теории поляризации Кирквуда, более точным учетом деформационной части поляризации в соответствии с теорией поляризации, данной ранее (РЖХим, 1954, 35564). Ф-ла для μ_0 основана на теории поляризации Онзагера, применимой для таких в-в, в которых взаимодействие молекул определяется в основном дипольными силами. С целью раздельного определения μ и *g* авторы предлагают вычислять μ из μ_0 по ф-ле Онзагера. На примере поливинилацетата и полиметилвинилкетона показано, что определение μ_0, μ и *g* из частотной и температурной зависимостей ε' и ε'' дают весьма близкие результаты. Указанным методом вычислены μ_0, μ и *g* из литературных данных по ε' и ε'' для воды (2,70), ряда спиртов (2,44—3,00), нитробензола (0,50), *н*-бромнафталина (0,79), ряда кетонов (0,93—1,10) и полимеров гомологич. ряда эфиров метакриловой к-ты (0,84—0,91). В скобках приведены значения структурного фактора *g*; для полимеров дипольные моменты и *g* рассчитаны на одно мономерное звено; для воды и спиртов брались табличные значения μ_0, так как теория Онзагера к ним не применима из-за наличия водородных связей. Приведенные данные показывают, что сходно построенные в-ва (вода и спирты, кетоны, полимеры гомологич. ряда эфиров метакриловой к-ты) имеют близкие значения *g*. Значения *g* для воды и спиртов хорошо согласуются с теоретич. значениями, а также со значениями, вычисленными из статич. диэлектрич. проницаемости по ранее приведенной (см. 2 ссылку) ф-ле. Значения μ_0 также хорошо согласуются со значениями, полученными другими методами. У всех в-в, для которых выполняется ур-ние Онзагера, $g < 1$, а у воды и спиртов $g > 1$. Это показывает, что дипольное межмолекулярное взаимодействие приводит к компенсации дипольных моментов, а водородная связь — к преимущественно параллельной ориентации дипольных моментов соседних молекул. О. П.

21728. Исследование строения молекул тетраметилциклоди- и гексаметилциклотрисилтиана методом дифракции электронов. Иокои, Номура, Ямасаки (Electron diffraction investigation of tetramethylcyclodi- and hexamethylcyclotrisilthiane. Yokoi Masatoki, Nomura Terunosuke, Yamasaki Kazuo), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4484—4486 (англ.)

Методом диффракции электронов исследовано строение тетраметилциклодисилтиана $[Si(CH_3)_2S]_2$ (I) и гексаметилциклотрисилтиана $[Si(CH_3)_2S]_3$ (II). Расчет кривых радиального распределения (КРР) и интенсивности произведен по методу, описанному ранее (Spurr R. A., Schomaker V., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2693), причем величина b_{ij} в температурном

факторе $e^{-b_{ij}q^2}$ предполагалась равной нулю для всех пар соседних атомов, 0,0002 для C⟋Si⟍C и Si⟋C⟍H и 0,0004 для остальных длинных расстояний; принималось, что C — H = 1,09 A и ∠HCH = 109°28′. Для I на КРР обнаружены пики 1,87 (Si — C), 2,18 (Si — S) и пик 3,29 A, обусловленный в основном S...C, при этом ∠SSiS = 113°, если ∠CSiC = 110°, и 106°, если ∠CSiC = 115°; отсюда найден ∠SiSSi < <74°, что соответствует образованию плоского 4-членного кольца. Визуальные кривые интенсивности сопоставлялись с рассчитанными для моделей с ∠CSiC 110° и 115° и SiC/SiS = 1,87/2,18=0,86. Путем варьирования углов ∠SiSS и ∠SiSSi для них найдены значения 105 и 75°. Окончательно принято Si — S = 2,18± ±0,03A. На КРР для II обнаружены пики 1,90 (Si —C) и 2,14A (Si — S); пик в области 3,1—3,6 A отнесен к Si...Si, S...S и S...C. При расчете теоретич. кривых принималось, что ∠CSiC = 110°, кольцо (Si — S) имеет форму кресла и SiC/SiS = 1,90/2,14. Найдены ∠SSiS = =115°, ∠SiSSi = 110°. Согласие найденных расстояний SiS и углов с соответствующими значениями в кристалле SiS_2 (Bussen W. и др., Naturwissenschaften, 1935, **23**, 740) показывает, что связь Si — S в силтианах в значительной степени ионная, что может быть причиной легкости превращения трисилтиана в дитилсилан. М. П.

21729. Пространственная изомерия. **К о д з и м а** (反轉異性體·兒島邦夫), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1955, **9**, № 3, 150—155, 181 (япон.)
Обзор. Библ. 55 назв. М. Д.

21730. Водородная связь. С о к о л о в Н. Д., Успехи физ. наук, 1955, **57**, № 2, 205—278
Обзор. Библ. 209 назв. М. Д.

21731 К. Квантовая теория химической связи. Х а р т м а н (Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. H a r t m a n n H. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer, 1954, 357 S., ill., 49.80 DM) (нем)

См. также: Структура молекул: неорганич. 21764, 21765, 21769, 21977, 22211, 22217, 22221, 22190, 22192, 22202; органич. 22301, 22323, 22367; по рентген. данным 21747, 21751, 21757. Энергия связей 21912, 21921—21924, 22053, 22061—22064. Спектры 22190, 22233, 22303, 22315—22318, 22320—22332, 22361, 22375, 22384, 22385, 22394, 22408, 22420, 22423, 22446, 22452, 22454, 22475, 22478, 22481, 22489, 22490, 22503, 22524, 22534—22537, 22540—22545, 22549, 22551, 22556, 22561—22563, 22574, 22575, 22579, 22580, 22583—22585, 22588, 22591, 22632, 22639. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 21868, 21869, 21992, 22618. Межмол. взаимодействия и водородная связь 21760, 21870—21872, 22305. Приборы для исслед. строения молекул 22809—22821, 22851, 22853. Многоэлектронная проблема квантовой механики 21651—21653. Др. вопр. 21823.

КРИСТАЛЛЫ

21732. О лишних компонентах в пространственной решетке неорганических соединений, состав которых не отвечает закону кратных отношений. К р а у з е (Des parties surnuméraires ou superflues du réseau cristallin et de la structure des composés inorganiques, dont la composition n'obéit pas à la loi des proportions simples et multiples. K r a u s e A l f o n s), Bull. Soc. amis sci. et lettres Poznan, 1953, **B12**, 59—66 (франц.; рез. русс.)
Строение бертолидов (на примере $NiO_{1,005}$ и $FeO_{1,1}$) объяснено на основе предположения об их макромолекулярной структуре. Э. Г.

21733. О кристаллической структуре безводных щелочных силикатов. Г р у н д (Beitrag zur Kenntnis der Kristallstrukturen der wasserfreien Alkalisilikate. G r u n d A l f r e d), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1953, **3**, № 4, 348—355 (нем.)
Обсуждаются определенные ранее (Acta crystallogr., 1952, **5**, 837; РЖХим, 1955, 31095) кристаллич. структуры Na_2SiO_3 и β-$Na_2Si_2O_5$. Указывается что в ряду соединений системы Na_2O — SiO_2 (Na_4SiO_4, $Na_6Si_2O_7$, Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, SiO_2) наблюдается переход от островных структур (группы $[SiO_4]^{4-}$ $[Si_2O_7]^{6-}$) к цепочечной, слоистой и, далее, каркасной структуре. Э. Г.

21734. Проблема карбонатоапатитов. М а к - К о н н е л л (The problem of the carbonate apatites. M c C o n n e l l D u n c a n), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2344 (англ.)
Дискуссионная статья (РЖХим, 1955, 21013). У. А.

21735. Влияние изоморфных замещений в структурах типа слюды и хлоритов на интенсивности рефлексов (00*l*). Б р а у н (The effect of isomorphous substitutions on the intensities of (00*l*) reflections of mica- and chlorite-type structures. B r o w n G e o r g e), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 229, 657—665 (англ.)
Для структур слюдистого и хлоритового типов подсчитаны структурные факторы рефлексов (00*l*) как суммы слагаемых, обусловленных: а) анионным каркасом и сеткой атомов Si; б) межслоевыми катионами для различных соотношений кол-в K и $(H_3O)^+$; в) октаэдрич. катионами для различных соотношений кол-в Al и Fe, Mg и Fe. В случае хлоритов учтена также зависимость структурных факторов от распределения атомов Fe между октаэдрич. положениями слюдистого и бруситового слоев. Полученные данные делают возможным: 1) устанавливать, к какой изоморфной разновидности минералов групп слюд и хлоритов относится данный неизвестный минерал, 2) оценивая абс. значения интенсивностей, производить определение колич. содержания данного минерала в смеси. Б. З.

21736. Обобщенный расчет влияния холодной обработки на форму линий рентгенограммы поликристалла. У о р р е н (A generalized treatment of cold work in powder patterns. W a r r e n B. E.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 8, 483—486 (англ.)
Ранее выполненный (J. Appl. Phys., 1950, **21**, 595) расчет влияния дисперсности зерен и искажений решетки на размытие и форму линий рентгенограммы поликристалла содержал упрощающее предположение, что линия может быть представлена как отражение вида (00*l*) в системе ромбич. осей. В данной работе приводится аналогичный расчет, выполненный без указанного предположения. Результаты не отличаются от полученных ранее. Характеристики дисперсности и величины искажений решетки могут быть определены по коэффициентам разложения «кривой размытия» в ряд Фурье тем же способ., который указывалсяранее. Б. П.

21737. Вычисление интенсивности рентгеновского фона при различной степени порядка в расположении дефектов в кристаллах. Б а г а р я ц к и й Ю. А., Докл. АН СССР, 1953, **92**, № 6, 1157—1160
Развитие ранее опубликованной работы (Докл. АН СССР, 1951, **77**, № 1, 45). Дан расчет распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (фона) для одномерного случая, когда распределение вероятностей для расстояний между соседними дефектами, вокругсредн. расстояния не является гауссовым. Э. Г.

21738. Метод структурного анализа простых центросимметричных систем. Б ь ё р и х ё у г, К р о г - М у (A method for structure determination in simple centrosymmetrical systems. B j ö r n h a u g A.,

K r o g h - M o e J.), Acta crystallogr., 1955, , № 7, 441 (англ.)

Предлагается использовать в структурном анализе функцию типа $R(xyz) = (1/V)\Sigma\Sigma\Sigma\,|F(hkl)\,\|\cos 2\pi(hx+ky+lz)|$, которая при небольшом числе атомов в независимой области ячейки дает распределение, сходное с распределением электронной плотности $\rho(xyz)$. В областях, где $\rho(xyz) \approx 0$, $R(xyz)$ близко к своему среднему значению, $R_m = (2/\pi V)\,\Sigma\Sigma\Sigma\,|F(hkl)|$; в центре атома $R(xyz)$ имеет максимум при условии, что максимум $\rho(xyz)$ близок по величине к R_m. Последнее справедливо лишь в простейших структурах. М. П.-К.

21739. Исправление к статье «Графики для установки прецессионной камеры Бургера». К и н г (Correction. K i n g M. V.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 2, 124 (англ.)

К РЖХим, 1956, 3215.

21740. Исправление к статье «Вычисление положения и индексов лауэвских пятен на лауэграмме». К е д е с д и (Erratum. K e d e s d y), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11—12, 1039 (англ.)

К РЖХим, 1955, 42476. В статье и реферате неправильно указана фамилия автора: следует читать Kedesdy. О. Г.

21741. Фотографическая шкала интенсивностей для трехмерных измерений. Г р е н в и л л - У э л с (Photographic intensity scales for use with three-dimensional data. G r e n v i l l e - W e l l s H. J.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 8, 512—513 (англ.)

Предложен метод съемки шкалы интенсивностей для рентгенограммы колебаний. В камере Вейссенберга снимается (с использованием одного из двух экранов) ряд рентгенограмм колебаний какого-нибудь кристалла (с небольшим кол-вом пятен на каждой слоевой линии), сдвинутых в направлении оси колебаний и снятых с различной экспозицией, так что из каждого пятна образуется ряд убывающих по интенсивности пятен. Приготовленная таким образом шкала позволяет производить оценку интенсивностей без введения поправки на косое падение лучей для ненулевых слоевых линий. У. А.

21742. Структура тонких слоев сплава алюминия с серебром. Г ё т ч е, Р е т е р (Die Struktur dünner Aluminium-Silber-Schichten. G ö t t s c h e H., R a e t h e r H.), Acta crystallogr., 1953, **6**, № 6, 568 (нем.)

Предварительное сообщение. (См. РЖХим, 1955, 5203). Э. Г.

21743. Соединение BaZn. Ф е р р о (Il composto BaZn. F e r r o R i c c a r d o), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954, **17**, № 5, 256—258 (итал.)

Продолжая исследование соединений (ат. соотношение 1 : 1) щел.-зем. металлов с Zn, Cd и Hg (РЖХим, 1955, 31083), автор получил и исследовал BaZn (67,75% Ba) с т. пл. 950°. Кристаллич. структура BaZn, определенная по дебаеграмме (λCu-K_α), типа CsCl с a 4,082, $\rho_{выч}$ 4,92, $\rho_{эксп}$ 5,0. Рассматривается изменение межатомных расстояний в аналогичных соединениях Sr и Ca. И. Р.

21744. Кристаллическая структура ковеллина CuS **и клокманнита CuSe. Б е р р и** (The crystal structure of covellite, CuS and klockmannite, CuSe. B e r r y L. G.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 5-6, 504—509 (англ.)

Структура ковеллина (I) определена по трем вейссенбергограммам нулевых слоевых линий (λ Mo-K_α). Знаки структурных амплитуд вычислены на основании структуры, предложенной ранее (Oftedal I., Z. Kristallogr., 1932, **83**, 9). При сопоставлении эксперим. и вычисленных структурных амплитуд последние исправлялись на температурный фактор ($B = 1{,}84$), полученный построением $\lg|\overline{F}_{выч}|/|\overline{F}_{экс}|$ как функции $(\sin\vartheta/\lambda)^2$. Коэфф. достоверности 0,22. Подтверждена структура, предложенная ранее. На основании ранее опубликованных данных (Earley J. W. Amer. Mineralogist, 1949, **34**, 435—440) была предположена изоструктурность I и клокманнита (II). Из рассмотрения одной вейссенбергограммы нулевой слоевой линии, полученной Эрли с тонкой пластинки искусств. CuSe, сделана попытка определения структуры II. Знаки приписаны, исходя из структуры I. Главные максимумы в синтезе Фурье соответствуют положениям Cu и S в аналогичном синтезе I. Наличие нескольких меньших пиков объяснено влиянием обрыва ряда на $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}63$. Методом проб подобраны наилучшие параметры z_{Cu} и z_{Se}; коэфф. достоверности 0,46. Дано описание структуры, приведены таблицы межатомных расстояний. Параметры: гексагональная сингония, ф. гр. $P6_3/mmc$. Для I: a 3,796, c 16,36 A, $n=6$; для II: a 3,938, c 17, 25 A, $n = 6$. Положения атомов: 2Cu в (d) $^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_4$; 2S или 2Se в (c) $^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_4$; 4Cu в (f) $^1/_3$, $^2/_3$, z, где $z = 0{,}107$, в I и $z = 0{,}10_7$ в II; 4S или 4Se в (e) 0,0, z, где $z_s = 0{,}064$ и $z_{se} = 0{,}06_6$. В. Б.

21745. Рентгенографическое исследование LiF, облученного нейтронами из уранового реактора. К и т и н г (X-ray measurements of pile-irradiated LiF. K e a t i n g D. T.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 832—834 (англ.)

Два монокристалла LiF, ограненные плоскостью скола (001), были облучены медленными нейтронами из Аргоннского реактора (при экспозициях $2{,}1\cdot10^{17}$ и $7{,}5\cdot10^{17}$ нейтронов на 1 *см*²). Ожидалась ядерная р-ция $Li^6 + n \rightarrow H^3 + He^4 + 4{,}8$ *Мэв* с сечением 950 барн (от Li^6). Изменения структуры могли вызываться частицами трития с энергией 2,74 *Мэв* и α-частицами с энергией 2,06 *Мэв*. По расчетам Зейтца (Disc. Faraday Soc., 1949, **5**, 271) после облучения с экспозицией $7{,}5\cdot10^{17}$ нейтронов на 1 *см*² следовало ожидать 4300 смещений на 1 млн. атомов кристалла. Рентгенографически изучались интегральная интенсивность и форма (кривые распределения интенсивности) рефлексов (002), (004), (006), (008), (0010) у упомянутых выше двух облучавшихся образцов и у третьего контрольного необлученного образца. Найдено, что интегральная интенсивность рефлекса (002) возрастает после облучения (при обоих экспозициях) примерно вдвое, что объясняется уменьшением экстинкции после облучения. Для остальных рефлексов не обнаружено закономерное изменение интенсивности (получились колебания интенсивности на 5—17%). Наблюдалось заметное размытие рефлексов у облученных образцов. Форма размытых рефлексов исследовалась путем гармонич. анализа по способу Стокса (Proc. Phys Soc., London, 1948, **61**, 382) с введением поправки на инструментальную ширину. По величине коэфф. Фурье кривой размытия определялись дисперсность областей когерентного рассеяния и величина деформации (искажений) решетки. Размытие рефлексов оказалось обусловленным преимущественно искажениями. Найдено, что деформация постоянна на больших расстояниях порядка сотен A, так что искажения решетки не могут соответствовать изолированным атомам в междоузлиях или дополнительным вакансиям. Скорее имеется скопление «дефектов» участками вдоль плоскостей ($00l$) на расстояниях ~ 500 A, причем эти участки разделяют сжатые и растянутые области кристалла. Для уточнения картины распределения деформаций автор считает желательным

дополнительное исследование образцов, ограненных плоскостями (110) и (111). Б. П.

21746. Причины аномалии переходов между и низко- и высокотемпературными модификациями тридимита и кристобалита. Флёрке (Die Ursachen der Hoch-Tief-Umwandlungsanomalie von Tridymit und Cristobalit. Flörke O.-W.), Naturwissenschaften, **1954, 41, № 16,** 371—372 (нем.)

С целью изучения превращений тридимита (Т) и кристобалита (К) разработан новый метод выращивания больших монокристаллов Т, заключающийся в замене в обычном методе кварцевого порошка, растворенного в расплаве Na_2WO_4, кристаллич. обломком кварца. Монокристаллы К были получены путем расстекловывания кварцевого стекла. Рентгеновское исследование Т выявило сверхструктуру вдоль оси *c* с двумя сортами упаковки: 10- и 20-слойные. Вдоль направления [111] наблюдается чистая «куб.» упаковка. Температура превращений Т очень быстро падает при смене р-рителя в направлении от Li_2WO_4 (1 превращение 110—140°; 2 : 170—190°) до Cs_2WO_4 (1 : 95—110°; 2 : 130—160°). Рентгеновское исследование показывает для последовательности расплавов — вольфраматов Li, Na, K увеличивающуюся неупорядоченность и уменьшение склонности к образованию сверхструктуры для образующихся кристаллов. Превращение в кристаллах совершается не одновременно, а в разных областях его при различных т-рах. Ширина температурного интервала колеблется в зависимости от скорости нагревания и составляет при самом медленном нагревании 20—30°. В кристаллах К превращение из одной формы в другую совершается подобно взрыву. При кристаллизации Т было обнаружено, что малые примеси соответствующих щелочей входят в решетку и, очевидно, необходимы для образования Т. Л. А.

21747. Структура 20-метилхолантрена. Айболл, Мак-Доналд (The structure of 20-methylcholanthrene. Iball J., MacDonald S. G. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 12, 326—327 (англ.)

Канцерогенное в-во, 20-метил-холантрен $C_{21}H_{16}$ образует моноклинные кристаллы. Параметры решетки: *a* 4,90, *b* 11,34, *c* 27,86 A, β 116°, *n*=4, ф. гр. $P\,2_1/c$. Координаты атомов определены методом Фурье-трансформации. Для уточнения структуры использованы методы двумерных синтезов Фурье F_0 и $F_0 - F_c$ и трехмерного дифференциального синтеза. Молекула плоская, максим. отклонение атома от плоскости молекулы составляет 0,075 A, квадратичное отклонение 0,029 A. Межатомные расстояния (в A) и валентные углы в молекуле представлены на рис. Длины связей сходны с длинами связей в молекуле 1 : 2 : 5 : 6-дибензантрацена (Robertson J. M., White J. G., J. Chem. Soc., 1947, 1001). Некоторые длины связей в $C_{21}H_{16}$ превышают обычные значения, напр. связь $CH_2 - CH_2$ (1,614 A) больше, чем ординарная связь C—C. Е. Ш.

21748. Рентгеновские измерения аргентопирита. Мердок, Берри (X-ray measurements on argentopyrite. Murdoch J., Berry L. G.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 5-6, 475—485 (англ.)

Изучены и описаны морфологически, оптически, рентгенографически и кристаллографически 2 образца аргентопирита (I) из Фрейберга и Иоахимстали. Кристаллы образуют псевдогексагональные призмы вследствие двойникования. Простые формы: {010}, {110}, {120}, {011} и {001}. Грани обычно неровные, дающие плохие сигналы. Снимались вейссенбергограммы и рентгенограммы вращения (λFe-K_α, Cu-K_α, Mo-K_α). Ячейка ромбич., вероятная ф. гр. *Pmmn*, *a* 6,64, *b* 11,47, *c* 6,45 A, $\rho_{изм}$ 4,25, $\rho_{выч}$ 4,27, *n* = 4 $AgFe_2S_3$. На порошкограммах (λFe-K_α) отмечено присутствие слабых линий As, аргиродита, марказита и хлоантита и сильных линий пирита. Данные по плотности, приведенные в справочнике Дана (ρ 6,47, *n* = $3AgFe_3S_4$; Dana J. D., Dana E. S., System of Mineralogy, 1944, N. Y.), обусловлены, повидимому, наличием примесей. Подтверждено предположение о диморфизме I со штернбергитом ($8AgFe_2S_3$), имеющим сходные по величине параметры *a* и *b* и в 2 раза больший параметр *c*. В. Б.

21749. Изучение минеральных сульфосолей. XVII. Канниццарит. Грехем, Томсон, Берри (Studies of mineral sulfo-salts. XVII. Cannizzarite. Graham A. R., Thompson R. M., Berry L. G.) Amer. Mineralogist, 1953, **38**, 536—544 (англ.)

Подтверждено существование канниццарита в качестве самостоятельного минерала. На вейссенбергограммах имеются пятна, проиндицированные на основе двух взаимно параллельных решеток (*A* и *B*). Параметры решетки (в скобках для *B*): *a* 4,13 (7,07), *b* 4,10 (4,10), *c* 15,5 (15,5) A, β 99° (99°), ф. гр. *P2/m* (*C2/m*). Рентгенограммы синтетич. образцов канниццарита аналогичны. Э. Г.

21750. Изучение минеральных сульфосолей. XVIII. Павонит — новый минерал. Наффилд (Studies of mineral sulpho-salts: XVIII. Pavonite, a new mineral. Nuffield E. W.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 5—6, 409—415 (англ.)

Найдено, что аляскит из Сьерро Бонет, провинции Сюр-Липец в Боливии, не идентичен бенжаминиту, как это указывалось ранее (Thompson R. M., Amer. Mineralogist, 1950, **35**, 456), а является новым минералом (названным павонитом) с возможным составом $AgBi_3S_5$. Рентгенографическим исследованием монокристаллов определены параметры решетки: *a* 13,35, *b* 4,03, *c* 16,34A, β 94 1/2°, *n*=4, ф. гр. *C2/m*. Встречается в массивах и в пластинчатых кристаллах, вытянутых параллельно [010], в ассоциации с халькопиритом, айкинитом и бенжаминитом. По цвету, блеску и твердости очень сходен с последним. Спектрографич. и рентгеновский флуоресцентный анализы показали примесь других элементов, не вошедших в ф-лу, что авторы объясняют тесным срастанием нового минерала с айкинитом. Хим. ф-ла подтверждается рентгеноструктурным изучением синтетич. образцов того же состава. А. П.

21751. К кристаллохимии сложных тиовисмутитов. Гаттов, Цеман (Beitrag zur Kristallchemie komplexer Wismutchalkogenverbindungen. Gattow G., Zemann J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 5-6, 324—327 (нем.)

В развитие ранее опубликованного исследования (Boon J. W., Recueil trav chim., 1944, **63**, 32) рентгенографически исследованы соединения типа $ABiX_2$

(где A = Li, Na, K; X = S, Se), полученные нагреванием смеси Bi, S (Se) и щел. карбоната (весовое соотношение 1 : 5 : 5) в течение 2 час. при 850°. $KBiSe_2$ получался из соответствующей смеси при соотношении 1 : 2 : 10 при нагревании в течение 1 часа до 900—920°. Отмечается, что аналогичные соединения Te и $LiBiSe_2$ этим путем не могли быть получены. Исследованные соединения имеют структуру типа NaCl. Параметры решетки (в А), $\rho_{рент}$ при $n = 2$ и межатомные расстояния Bi — X и X — X следующие: $NaBiSe_2$ 5,85; 6,46; 2,93; 4,14; $LiBiS_2$ 5,60; 5,29; 2,80; 3,96; $KBiS_2$ 6,04; 4,70; 3,02; 4,27; $NaBiS_2$ 5,77; 5,10; 2,89; 4,08; $KBiSe_2$ 5,92; 6,49; 2,96; 4,19. Как показывает сопоставление эксперим. и рассчитанных интенсивностей атомы 2A и 2Bi расположены статистически в 4-кратных положениях. Н. А.

21752. О тиовисмутитах щелочных металлов. Глемзер, Фильцек (Über Alkalithiowismutate (III). Glemser Oskar, Filcek Martin), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279,** № 5—6, 321—323 (нем.)

Получены $LiBiS_2$ **(I)**, $NaBiS_2$ **(II)**, $KBiS_2$ **(III)** и $RbBi_3S_5$ **(IV)** и произведено их рентгенографич. исследование. **II**, **III** и **IV** получались по ранее описанному методу (Schneider R., Pogg. Ann., 1869, **136**, 460; **138**, 299) сплавлением Bi с S и M_2CO_3, где M — щел. металл. При синтезе **I** Li_2S (получен нагреванием смеси металлич. Li и S) растирался с S и порошком Bi и нагревался в корундовом тигле до полного расплавления. После выщелачивания холодного плава H_2O остающийся темный порошок высушивался и обрабатывался CS_2. Для **I** d_4^{25} 5,08; $\rho_{рент}$ 5,35. По порошкограммам определена для **I**, **II** и **III** структура типа NaCl с параметрами a (в А) соответственно: 5,58; 5,77; 6,04; n=2. **IV** кристаллизуется в более низкой сингонии, чем кубическая. Н. А.

21753. Необычное двойное отражение от α-феназина. Хиршфельд (An unusual double reflection in α-phenazine. Hirshfeld F. L.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 439 (англ.)

Рассматривается природа рефлекса от кристалла α-феназина в направлении, соответствующем запрещенному направлению 500 на рентгенограмме Вейссенберга при вращении вокруг [010], и отсутствующего на рентгенограмме при вращении вокруг [001]. Появление отражения объясняется тем, что узлы обратной решетки 210 и 310, $2\bar{1}0$ и $3\bar{1}0$ пересекают сферу отражения одновременно с 500 и создают двойные отражения ($210+3\bar{1}0$), ($2\bar{1}0+310$), ($310+2\bar{1}0$), ($3\bar{1}0+210$), направленные вдоль 500. Рассматривается влияние мозаического строения кристалла на интенсивность двойного отражения. М. П.-К.

21754. Геокронит. Дуглас, Мерфи, Пабст (Geocronite. Douglass Robert M., Murphy Michael J., Pabst A.), Amer. Mineralogist, 1954, **39,** № 11—12, 908—928 (англ.)

Проведено рентгеновское исследование геокронита **(I)** из нескольких месторождений. Съемки по методу Лауэ, Вейссенберга и прецессионному методу показали, что **I** — моноклинный с параметрами решетки: a 9,0, b 31,9, c 8,5, β 118°; ф. гр. $P2_1/m$. Для изучаемых образцов сняты порошкограммы. Произведено сопоставление гониометрич. данных для **I** и иорданита **(II)**. **I** изоструктурен **II** и, повидимому, является промежуточным членом ряда соединений с различным содержанием As и Sb (**II** — крайний член ряда). Наблюдение полированных поверхностей показало, что **I**, **II** и буланжерит при помощи этого метода не отличимы один от другого. Е. П.

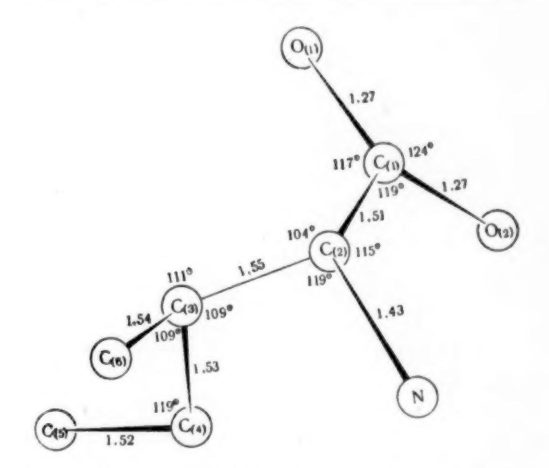
21755. Исправление к статье «О структурах оксигалогенидов сурьмы (3+). II. Кристаллическая структура SdOCl». Эдстранд (Errata. Edstrand Maja), Arkiv. kemi, 1953, **6,** № 1-2, 112 (англ.) К РЖХим, 1954, 28499.

21756. Кристаллическая структура халькофанита, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$. Уодсли (The crystal structure of chalcophanite, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$. Wadsley A. D.) Acta crystallogr., 1955, **8,** № 3, 165—172 (англ.)

Подробное изложение исследования, предварительное сообщение о котором было опубликовано ранее (РЖХим, 1955, 9093). Определены параметры атомов (даны для моноклинной и триклинной ячеек) и межатомные расстояния. Г. С.

21757. Кристаллическая структура моногидрата солянокислого D (—)-изолейцина. II. Проекция (001) и полная структура. Троммел (Crystal structure of D(—)-isoleucine hydrochloride. monohydrate. II. The (001) projection and final structure. Trommel J.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1954, **B57,** № 3, 364—369 (англ.)

Расшифровка проекции (100) $C_6H_{12}NO_2HCl \cdot H_2O$ описана в сообщении I (РЖХим, 1955, 54473). При расчете проекции (001) использовался метод изоморфного замещения. Поскольку в указанной проекции не все атомы разрешены, уточнение атомного расположения производилось на основании пространственных соображений и с помощью функции Паттерсона. Учитывая анизотропию тепловых колебаний, для атома Cl был



принят температурный фактор exp $[-(B + \beta \cos^2 \varphi) \times \times (\sin \vartheta/\lambda)^2]$, где φ — угол между направлением максим. колебаний и нормалью к отражающей плоскости, $B = 2{,}80A^2$ и $\beta = 1{,}00A^2$. Для других атомов температурный фактор имел обычный вид: exp $[-B(\sin\vartheta/\lambda)^2]$ с $B = 6{,}00A^2$. Для $C_{(5)}$ и $C_{(6)}$ $B = 4{,}40A^2$. Координаты атомов, определенные по проекциям, уточнялись методом наименьших квадратов. Положения 13 атомов H рассчитывались исходя из нормальных углов и межатомных расстояний (учитывались также пространственные соображения). Координаты атомов: $C_{(1)}$ x 0,708; y 0,158, z 0,692; $C_{(2)}$ 0,487, 0,148, 0,600; $C_{(3)}$ 0,503, 0,090, 0,522; $C_{(4)}$ 0,628, 0,090, 0,328; $C_{(5)}$ 0,694, 0,038, 0,231; $C_{(6)}$ 0,276, 0,065, 0,489; $O_{(1)}$ 0,758, 0,129, 0,839; $O_{(2)}$ 0,799, 0,203, 0,660; N 0,417, 0,190, 0,467; Cl 0,153, 0,168, 0,072; H_2O 0,756, 0,243, 0,226. (Схему молекулы изолейцина, межатомные расстояния (в А) и валентные

углы см. на рис.). Молекула неплоская, атомы $C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}C_{(6)}$ лежат приблизительно в одной плоскости, так же как и атомы $C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}$. Значительное отличие угла $C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}$ (119°) от тетраэдрического вызвано, очевидно, пространственными затруднениями между атомами $C_{(5)}$ и $C_{(6)}$ (расстояние 3,18A). Группа HOOC—CH—NH_2 плоская в пределах ошибок опыта. Амино-группа и CH_3-группа находятся в *цис*-положении. В направлениях *a* и *c* молекулы скрепляются сеткой водородных связей между ионами Cl^- и молекулами H_2O. Таким образом структура оказывается составленной из слоев, параллельных *ac*, связываемых в направлении *b* ван-дер-ваальсовыми силами, действующими между CH_3-группами. Т. Х.

21758. Ориентированная кристаллизация неорганических солей в коллагене. Рамачандран, Амбади (Oriented crystallization of inorganic salts in collagen. Ramachandran G. N., Ambady G. K.), Experientia, 1955, **11**, № 9, 343—344 (англ.; рез. нем.)

Исследование проведено с целью проверки предполагавшегося образования клатратных соединений коллагена с щелочами. Нить коллагена диам. ~1 *мм* выдерживалась 15 час. в 0,25 н. NaOH в состоянии натяжения. Рентгенографич. исследование показывает, что, кроме рефлексов от коллагена, имеется большое число пятен на некоторых слоевых линиях, указывающих на существование высококристаллизованного в-ва (ромбич. кристаллы, ориентированные параллельно оси нити с *a* 5,25, *b* 6,45, *c* 10,7A). В повторных экспериментах была выявлена еще одна структура с моноклинной ячейкой, с *a* 20,4, *b* (ось нити) 3,5, *c* 10,3 A, β 106°. Установлено, что период элементарной ячейки вдоль оси нити всегда лежит в пределах между 3,2 и 3,75 или кратен этим значениям. Появление дополнительных рентгеновских картин объяснено образованием и ориентированным ростом кристаллов $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и $NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Таким образом, образование клатратных соединений отвергается. У. А.

21759. Аномальные значения межплоскостных расстояний, вызванные «ошибками наложения» слоев. Нимура (Anomalous lattice spacings caused by stacking disorder. Nimura Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 8, 642—646 (англ.)

Электронографически исследованы тонкие пленки Ag, Au и Al, полученные испарением и конденсацией в вакууме. Подтверждены ранее приведенные данные (Williams E. C., Research, 1952, **5**, 392), согласно которым у Ag и Au измеренные межплоскостные расстояния отличаются на величину ~0,1% от значений, вычисленных по ф-ле для куб. кристалла: $d_{hkl} = a_0/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$. У Al эффект не наблюдается. Вильямс объяснял указанные отклонения наличием дислокаций, вызывающих «напряжения». Результаты измерений и расчетов, приведенных в настоящей работе, показывают, что лучшее согласие получается в предположении наличия «ошибок наложения» плотноупакованных слоев. Б. П.

21760. О межмолекулярных силах и структуре инертных газов в кристаллическом состоянии. Джансен, Досон (On intermolecular forces and the crystal structures of the rare gases. Jansen John, Dawson Laurens M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 482—486 (англ.)

Исследован вид потенциальной энергии молекулярного взаимодействия $U(r)$ в кристаллич. решетках Ne, Ar, Kr и Xe. Сравниваются потенциалы двух видов: $U_1(r) = [\varepsilon/(s-6)][6(r_0/r)^s - s(r_0/r)^6]$ и $U_2(r) = [\varepsilon/(\alpha-6)][\{6\exp[\alpha(1-r/r_0)] - \alpha(r_0/r)^6\}$, где r_0 — межмолекулярное расстояние, при котором $U(r)$ минимальна, ε — глубина минимума, α и *s* — параметры. Энергия решетки с учетом нулевых колебаний вычислена для двух кристаллич. структур: кубич. гранецентрированной и гексагональной с плотной упаковкой. Как при $U_1(r)$ ($7 < s < 16$), так и при $U_2(r)$ ($10 < \alpha < 16$) гексагональная решетка энергетически выгоднее. Хотя разность вычисленных энергий обеих решеток в каждом случае невелика, но она не меняет знака при варьировании α и *s* в широких пределах. Известно, что Ne, Ar, Kr и Xe имеют куб. гранецентрированные решетки. Теория не может объяснить это расхождение. Повидимому, необходимо учесть, кроме парного, еще и многочастичное взаимодействие. Ш. К.

21761. Вычисление энергии взаимодействия равновесных дефектов в щелочногалоидных солях. Бассани, Фуми (Calculations on the interactions between equilibrium defects in the alkali halides. Bassani F., Fumi F. G.), Nuovo cimento, 1955, **1**, suppl., № 2, 114—117 (англ.)

Приведены некоторые соображения, легшие в основу расчета энергии взаимодействия между вакансиями противоположных знаков и между катионной вакансией и 2-валентным примесным катионом в щелочногалоидных кристаллах. Основная трудность при подобных вычислениях заключается в нахождении вида функции потенциала отталкивания. Показано, что при определении энергии решетки и работы удаления положительного иона из кристалла в бесконечность вид этой функции мало влияет на результат, но может изменить его на 0,5 *эв* при расчете работы удаления аниона. Энергия связи пары соседних вакансий E_1 или комплекса катионная вакансия — ближайший 2-валентный катион E_2 может быть определена путем учета только одной работы удаления катиона, так как E_1 есть разность между работой образования катионной вакансии в идеальной решетке *W* и работой ее образования в положении ближайшего соседа к анионной вакансии, а E_2 есть разность между *W* и работой создания катионной вакансии в положении ближайшего соседа к 2-валентному катиону. Результаты расчета для NaCl и KCl приведены ранее (РЖХим, 1955, 11201). Произведены предварительные расчеты энергии связи E_3 примесного комплекса в «первом возбужденном состоянии», т. е. когда 2-валентный катион находится в узле (000), а катионная вакансия в узле (200) и их разделяет ион Cl^-. Найдено, что при учете поляризации иона Cl^- E_3 лишь немного меньше электростатич. энергии, тогда как в «основном состоянии» энергия связи практически не зависит от поляризуемости. Сделан вывод, что при всех расстояниях между дефектами решетки, кроме соседних, энергию взаимодействия можно аппроксимировать электростатич. энергией. А. Х.

21762. Теория концентрации дефектов в кристалле. Вайньярд, Диенеш (The theory of defect concentration in crystals. Vineyard G. H., Dienes G. J.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 265—268 (англ.)

Вычислены изменения энтропии ΔS и энтальпии ΔH кристалла в результате образования в нем дефекта — атомной вакансии или междуузельного атома. Как известно, ΔS определяет величину предэкспоненциального множителя в выражении для конц-ии дефектов в кристалле: $c = A\exp(-\Delta H/kT)$, где $A = \exp(\Delta S)$. На примере простейшей модели кристаллич. решетки типа Борна — Кармана показано, что при достаточно высоких т-рах ΔS определяется только частотами ν_p и ν_i колебаний решетки соответственно до и после образования дефекта: $\Delta S = \Sigma \ln(\nu_p/\nu_i)$, где суммирование охватывает весь спектр частот. Произведено сравнение результатов с опытом. На основе известной темпера-

турной зависимости конц-ии парных атомных вакансий в NaCl и LiF для каждого кристалла вычислено отношение ν_p/ν_i. Для NaCl получено разумное значение (1,32). Слишком большое значение $(\nu_p/\nu_i)_{выч}$ для LiF обусловлено, повидимому, грубостью использованной при его вычислении модели Эйнштейна, в которой, как известно, атомы колеблются независимо друг от друга. Ш. К.

21763. Устойчивые дислокации в обычных кристаллических решетках. Франк, Николас (Stable dislocations in the common crystal lattices. Frank F. C., Nicholas J. F.), Philos.Mag., 1953, **44**, № 358, 1213—1235 (англ.)

Набарро (Nabarro F. R. N., Advances Phys., 1952, 1, 355) рассчитал, что энергия на единицу длины дислокации пропорциональна квадрату ее вектора Бургерса (в основе расчета лежит пренебрежение анизотропией кристалла). Если принять утверждение Набарро, то число возможных векторов Бургерса для каждой данной кристаллич. решетки становится ограниченным; в случаях, когда вектор Бургерса какой-либо дислокации **b** равен сумме двух других векторов Бургерса $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$, так что $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 > 0$, то энергетически более выгодным оказывается расщепление дислокации **b** на две дислокации $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$. На основании такой точки зрения рассмотрены условия устойчивости дислокаций в куб. решетках трех типов, в плотно-упакованной гексагональной решетке и в решетке типа алмаза. Выведены и перечислены все возможные векторы Бургерса для этих решеток. Рассмотрено образование «недоразвившихся» дислокаций («сидячие дислокации» Франка). Высказано предположение, что распространяющиеся устойчивые дислокации состоят из рядов недоразвившихся дислокаций, разделенных участками накопившихся дефектов. М. Ш

21764. Остаточная энтропия полярной структуры льда. Липском (Residual entropy of the polar structure of ice. Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 2, 344 (англ.)

Критикуется работа (РЖХим, 1954, 24916), посвященная вычислению остаточной энтропии полярной структуры льда. Согласно цитированной работе часть энтропии, связанная с числом конфигураций молекул H_2O, $S_1 = (R/2)\ln(9/8) = 0{,}11$ энтр. ед., а часть энтропии, связанная с двумя возможностями расположения одной молекулы H_2O в тетраэдрич. угле, $S_2 = (R/2)\ln 2$. Автор двумя различными путями показывает, что правильное значение конфигурационной энтропии S_1 равно 0,26 энтр. ед. Исправленное теоретич. значение остаточной энтропии при учете члена S_2 значительно превышает эксперим. значение (0,82 энтр. ед.). По мнению автора, член S_2, связанный с качательными движениями молекул, отсутствует, так как наиболее устойчивым является положение, промежуточное между двумя положениями, обусловливающими «качательный беспорядок». Следовательно, эксперим. значение энтропии согласуется с неполярной, а не с полярной формой льда. О. П.

21765. Полярный и неполярный лед. Рандл (Polar versus nonpolar ice. Rundle R. E.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 2, 344—345 (англ.)

Отмечено, что исправление (см. пред. реф.) ошибки, допущенной в прошлой работе автора (РЖХим, 1954, 24916), не исключает существования полярной структуры льда. Хотя после исправления ошибки теоретич. значение остаточной энтропии полярного льда становится равным 0,95 энтр. ед., что значительно больше эксперим. значения (0,82 энтр. ед.), но учет взаимодействия диполей, которым автор в своей прежней теории пренебрегал, приводит к теоретич. значению остаточной энтропии, лежащему между 0,69 и 0,95 энтр. ед. Указано, что полярная структура льда подтверждается кристаллографич. данными. Рассмотрена часть энтропии, связанная с качательными движениями молекул H_2O. Сделан вывод, что вопрос о происхождении остаточной энтропии полярной структуры льда еще не решен. О. П.

21766. О динамическом поведении границы зерен в скоплении мыльных пузырей под действием напряжения сдвига. Фукусима, Окава (On the dynamical behaviour of the grain boundary in bubble raft under shear stress. Fukushima E., Ookawa A.), J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, № 2, 280—282 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 42704) проведены модельные опыты по наблюдению динамич. поведения границы зерен (ГЗ) в монодисперсном скоплении мыльных пузырей диам. 1 *мм*. При сдвиге происходит вязкое течение вдоль ГЗ типа А по ранее предложенной классификации. Если исходная ГЗ не прямая, то в местах ее поворотов образуются новые нарушения и идет перекристаллизация выступающих частей, так что ГЗ выпрямляется. ГЗ типа В и С смещаются под действием напряжения сдвига. И. С.

21767. Образование трещин как результат пластического течения. Стро (The formation of cracks as a result of plastic flow. Stroh A. N.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, № 1154, 404—414 (англ.)

Теоретически развивается предположение (РЖХим, 1955, 18226), что причиной образования трещин при хрупком разломе металла является конц-ия напряжения в группе накопившихся дислокаций в конце линии скольжения. В основу расчета положен закон крит. нормального напряжения и предположение, что локальное значение нормального напряжения в месте образования трещины должно быть порядка предела прочности материала. Считается, что образование трещины сопровождается уменьшением энергии системы. Расчет для двумерного случая приводит к выводу, что трещина образуется, если число накопившихся дислокаций достигает порядка тысячи. Рассчитаны напряжения, обусловленные различно ориентированными трещинами, и устойчивая равновесная длина трещин. М. Ш.

21768. Физические свойства и расположение атомов в кристаллах. Вустер (Physical properties and atomic arrangements in crystals. Wooster W. A.), Repts Progr. Phys., London, 1954, **16**, 62—82 (англ.)

Обзор. Рассмотрена связь между структурными характеристиками кристаллов и их магнитными, оптич., пьезоэлектрич. и упругими свойствами. Библ. 94 назв. А. Х.

21769. Поверхностная миграция молекул воды по льду. Мерфи (Surface migration of water molecules in ice. Murphy E. J.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 10, 1831—1835 (англ.)

Продолжен (J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1516) анализ данных по второму члену в ур-нии «локальной проводимости» льда. Исследованы различные виды миграции молекул воды на внутренних поверхностях льда: 1) испарение с последующей конденсацией; при этом рвутся обе водородные связи, связывающие молекулу H_2O с поверхностью, и энергия активации равна 11,5 *ккал/моль*; 2) скачок молекулы из одной точки поверхности к смежной с разрывом обеих водородных связей; 3) поворот молекулы вокруг одной из водородных связей с разрывом другой связи; энергия активации равна 5,2 *ккал/моль*; этот процесс назван «двухшажным беспорядочным перемещением» (ДБП). Поскольку относительная вероятность различных типов поверхностной миграции приблизительно задается отношением больцмановских факторов, которое изменяется от 10^{-5} при 0° до 10^{-8} при $-100°$ в пользу ДБП, то сделан

вывод, что ДБП преобладает. Небольшая энергия активации указывает, по мнению автора, что внутренняя поверхность льда находится в полужидком, полукристаллич. состоянии. ДБП может быть описано с помощью общих законов диффузии, если определить из соотношения Эйнштейна коэфф. диффузий D, причем подвижность надо подставлять из «локальной проводимости», которая связана с поляризационными токами. Для ДБП получено $D_L = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ $\exp(-5{,}2 \cdot 10^3/RT)$ *см²/сек*. Указано, что молекула воды на внутренней поверхности льда обладает поляризуемостью, характерной для поверхностных структур. В. Б.

21770. Выделение сфероидального графита. Василиу, Робертс, Ригби (Deposit of spheroidal graphite. Vassiliou B., Roberts E. W., Rigby G. R.), Nature, 1955, **175**, № 4451, 348—349 (англ.)

Образцы огнеупорных материалов нагревались в атмосфере сухого городского газа при т-рах 1100—1600°. При микроскопич. изучении поверхности образцов в поляризованном свете обнаружены выделения графита сфероидальной формы, образующие скопления. Рентгеновское исследование показало, что выделения имеют структуру графита. На поверхности многих сфероидальных выделений обнаружены спиральные структуры, особенно многочисленные в некоторых скоплениях. Л. М.

21771. К вопросу о температурной зависимости поверхностного натяжения металлов. Задумкин С. Н., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 507—509

Коэфф. поверхностного натяжения σ металлов пропорционален разности $F_S - F_V$ между свободными энергиями атома, находящегося соответственно на поверхности и внутри металла. Автор предполагает, что от т-ры зависит лишь та часть F_S и F_V, которая обусловлена тепловыми колебаниями атома. На основе упрощенной модели колебаний атома внутри металла и на его поверхности вычислена зависимость соответственно F_V и F_S от т-ры. Получено выражение для температурного коэфф. поверхностного натяжения через координационное число f_{kv} кристаллич. решетки, число атомов на единице поверхности n_s и число Δf недостающих ближайших соседей у атома на поверхности металла: $d\sigma/dT = -3k(\ln 2)\,\Delta f n_s/f_{kv}$. Согласие с опытом для куб. и гексагональной структур удовлетворительное. Аналогичное совпадение имеет место и для ромбоэдрич. структур, если принять для них в жидком состоянии плотную упаковку (в согласии с некоторыми рентгеноструктурными исследованиями). Ш. К.

21772. Исправление к статье «Движение отдельных стенок доменов в железо-никелевом феррите». Голт (Erratum. Galt J. K.), Bell System Techn. J., 1955, **34**, № 2, 439—441 (англ.)

К РЖХим, 1955, 20709.

21773. Связь между твердостью и стехиометрией монокристаллов сульфида свинца. Блум, Крёгер (A relation between hardness and stoichiometry in lead sulphide single crystals. Bloem J., Kröger F. A.), Nature, 1955, **175**, № 4463, 861 (англ.)

Для контроля отклонений от стехиометрич. состава монокристаллы PbS (конц-ия примесей $< 10^{17}$ *см*$^{-3}$ или $5 \cdot 10^{-6}$ атомов на молекулу PbS) прогревали при 1200°К в парах серы при различных давлениях P. После достижения равновесия с газовой фазой кристаллы быстро охлаждали до комнатной т-ры и определяли конц-ию свободных носителей путем измерения постоянной Холла. Сделаны следующие выводы. Введение избыточного атома Pb в узлы решетки приводит к образованию вакантных узлов ионов S^{2-} (анионная вакансия, V_A). Один из двух электронов, покидающих атом Pb (при образовании иона Pb^{2+}), локализуется на V_A, а второй электрон столь слабо связан с образовавшимся V_A^--центром, что при комнатной т-ре он ведет себя как «свободный» электрон. Аналогично введение избыточных атомов S ведет к образованию такого же числа Pb^{2+}-вакансий, локализовавших дырку (V_C^+-центр), и свободных дырок. Приведен график зависимости конц-ии V_A^- и V_C^+ от P. Миним. твердостью по шкале Виккерса обладают кристаллы стехиометрич. состава, что приписано низкой конц-ии вакансий. А. Х.

21774. Влияние облучения нейтронами при 80°К на Cu и Al. Мак-Рейнолдс, Огастиньяк, Мак-Кьюэн, Розенблатт (Neutron irradiation effects in Cu and Al at 80°K. McReynolds A. W., Augustyniak W., Mc-Keown Marilyn, Rosenblatt D. B.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 418—425 (англ.)

Облучение Cu и Al нейтронами (доза $1{,}1 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-2}$) при 80°К вызывает увеличение электросопротивления R соответственно на 20 и 33%. Одновременно в $\sim$5—6 раз увеличивается крит. скалывающее напряжение $\tau_{кр}$. Облученные образцы подвергались затем изотермич. отжигу при т-рах от —80 до +500°. В интервале от —80 до +20° Cu проходит через две стадии возврата в результате чего исчезают $^2/_3$ дополнительного сопротивления, появившегося после облучения, при неизменной величине $\tau_{кр}$. Энергия активации этих процессов $\sim$0,6 *эв*. Следующая стадия возврата наступает при 300—350° (энергия активации 1,9—2,0 *эв*), когда полностью восстанавливаются первоначальные R и $\tau_{кр}$. В Al как R, так и $\tau_{кр}$ восстанавливаются в результате отжига при —60° (энергия активации 0,55 *эв*). Ш. К.

21775. Вибрационная ангармоничность и тепловые свойства решетки. Дагдейл, Мак-Доналд (Vibrational anharmonicity and lattice thermal properties. Dugdale J. S., MacDonald D. K. C.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 1, 57—62 (англ.)

Ряд явлений в кристаллах, напр. рост теплоемкости с т-рой в области классических т-р, тепловое расширение, изменение теплоемкости с давлением, обычно объясняют влиянием ангармоничности колебаний решетки. Для выяснений этого влияния выполнен общий анализ термодинамич. свойств при классич. T линейной цепочки атомов, взаимодействующих по потенциалу Морзе $V(y_n - y_{n-1}) = D(\exp[-a(y_n - y_{n-1})] - 1)^2$, где y_n, y_{n-1} — смещение n-го и $n-1$-го атомов от положений равновесия, D, a — константы. Получены аналитич. выражения для функции состояний, свободной энергии и основных термодинамич. характеристик: коэфф. теплового расширения, сжимаемости, температурной зависимости сопротивления. При сравнении со свойствами щел. металлов обнаружено частичное расхождение, возможно, связанное с одномерностью модели. Обнаружено существование в линейной цепочке сильно различающихся состояний типа конденсированной и газообразной фаз; эти области отделены сравнительно узкой областью т-р, где теплоемкость имеет очень острый максимум (что соответствует теплоте перехода); при высоких давлениях максимум исчезает. В. В.

21776. Диффузия цинка в окись цинка. Мюнних (Diffusion von Zink in Zinkoxyd. Münnich F.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 340—341 (нем.)

Диффузия Zn в кристаллы ZnO исследована с помощью радиоактивного изотопа Zn^{65}. Нагревание Zn^{65} с

ZnO проводилось в запаянных кварцевых бомбах при т-рах 850—1100° в течение различных промежутков времени. Установлено, что активность в поверхностных областях кристалла, независимо от т-ры и длительности отжига, соответствует полной замене атомов Zn в кристаллич. фазе на атомы Zn из газообразной фазы. Дальнейшее изменение конц-ии Zn^{65} с глубиной проникновения лишь в первом приближении соответствует простому диффузному ур-нию. Приводятся графики зависимости коэфф. диффузии D от конц-ии c Zn^{65} в различных условиях. D уменьшается с ростом c. Н. С.

21777. **О диффузии атомов примесей сквозь приконтактный слой оксидного катода. Моргулис Н. Д., Птушинский Ю. Г.,** Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 6, 1157—1159

С целью выяснения отрицательного влияния приконтактного слоя Ba_2SiO_4 на работу оксидного катода исследована диффузия Co^{60} из кернов состава Ni + +1% Co^{60} и Ni + 2% Si+1% Co^{60} сквозь этот слой в слой катода. Найдено, что слой Ba_2SiO_4 сильно замедляет диффузию Co^{60}, а следовательно, и других примесей из керна в слой катода и поэтому затрудняет поддержание катода в активированном состоянии. Коэфф. диффузии $Co^{60} > 10^{-20}$ *см²сек⁻¹*. А. Х.

21778. **Предварительные исследования эффекта Киркендалла в щелочногалоидных кристаллах. Кьяротти, Фуми** (Preliminary experiments on the Kirkendall effect in alkali halide crystals. Chiarotti G., Fumi F. G.), Nuovo cimento, 1955, **1**, suppl., № 2, 118—121 (англ.)

Исследован эффект Киркендалла при взаимной диффузии монокристаллов KCl и (K, Rb)Cl. Смешанные кристаллы (K,Rb)Cl получали из расплава с миним. т-рой застывания (30% KCl + 70% RbCl). Кристалл (K,Pb)Cl обматывали витком Pt-проволоки диам. 0,002 *см* и затем осаждали на нем слой KCl из насыщ. р-ра KCl. Образец срезали с двух противоположных сторон по плоскости куба параллельно оси витка и подвергали диффузионному отжигу при ~600° в течение 5—30 суток. Расстояние между Pt-метками уменьшается в процессе отжига (на ~25μ за 30 суток), т. е. они перемещаются в сторону (K,Rb)Cl — фазы с более низкой т-рой плавления. Результаты отжига в воздухе и вакууме одинаковы. Смещение меток приблизительно пропорционально $t^{1/2}$, где t — время отжига. Отклонения от этого закона достигают 50%. А. Х.

21779. **Исследование взаимной диффузии боридов титана и ниобия. Самсонов Г. В., Нешпор В. С.,** Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 5, 899—900

Исследована диффузия в системе $TiB_2 — NbB_2$. Образцы готовили прессованием смеси порошков TiB_2 (50 мол.%) и NbB_2 (50 мол.%). После диффузионного отжига при 1400, 1600 и 1800° в течение 0,5—32 час. образцы подвергали рентгеновскому анализу. Порошкограммы показывают, что в результате отжига образуется однофазный твердый р-р, в котором р-рителем является NbB_2, так как линии TiB_2 с течением времени исчезают. Последнее авторы объясняют бо́льшей энергией связь между атомами Ti и атомами Ti и B в решетке TiB_2, чем между соответствующими атомами в NbB_2, что затрудняет элементарные акты диффузии в решетке TiB_2. В процессе диффузии TiB_2 в NbB_2 периоды a и c решетки последнего сначала быстро уменьшаются и, пройдя через минимум (через 8 час. при 1600°), снова возрастают. Рост a и c приписан уходу атомов B из узлов борных сеток, что приводит к увеличению углов между связями B — B у оставшихся атомов B. Из скорости изменения a и c при различных т-рах вычислено, что энергия активации диффузии Q равна 25 000 *кал/моль*, т. е. она в ~2 раза меньше, чем в системе $TiB_2 — ZrB_2$. На этом основании сделан вывод, что скорость диффузии определяется металлич. атомами и что металлич. связь играет большую роль в боридах переходных тугоплавких металлов. Ч. М.

21780. **Физико-химические явления при деформации металлов. Лихтман В. П.,** Успехи физ. наук, 1954, **54**, № 4, 587—618

Обзор. Библ. 32 назв. А. Х.

21781. **Соотношение между поглощением света и составом в ряде твердых растворов. Блосс** (Relationship between light absorption and composition in a solid solution series. Bloss F. Donald), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5—6, 371—397 (англ.)

С целью обоснования метода абсорбционного анализа состава минералов экспериментально доказывается справедливость закона Бэра для поглощения видимого света в смешанных кристаллах $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O — Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, выращенных из водн. р-ров при различных относительных конц-иях составляющих солей. Состав кристаллов контролировался по уд. весу. Измерительная установка состояла из монохроматора, поляризационного микроскопа и фотоумножителя. Образцы кристаллов (моноклинной системы) имели форму пластинок, параллельных [110], толщина которых контролировалась микрометром с точностью 0,003 *см*. Колебания в поляризованном световом пучке ориентировались в направлении γ'. Образцы разного состава визуально отличались степенью насыщенности своего зеленого оттенка, а при объективном фотометрировании — значениями коэфф. поглощения. Кривая дисперсии поглощения имеет максимум при λ 6500 A и минимум при 4900 A. На основании закона Бэра оказалось возможным для 75% образцов по величине поглощения на 1 *см* толщины определить состав с точностью до 3 мол.%. Дан анализ ошибок, происходящих от внутренних трещин и непрозрачных включений в кристаллах. М. Н.

21782. **О спектрах поглощения серии L в чистом золоте и в сплавах золото-палладий. Манд** (Sur les spectres d'absorption L de l'or dans le métal pur et dans les alliages or-palladium. Mande Chintamani), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 11, 1205—1207 (франц.)

При помощи рентгеновского спектрографа со слюдяным кристаллом изучена структура спектров поглощения лучей серии L в чистом Au и в двух сплавах Au-Pd (79,9 и 39,8 ат. % Au). Длины волн, соответствующие разрывам L_I, L_{II} и L_{III} в спектрах поглощения для Au, совпадают с найденными ранее (Cauchois Y., C. r. Acad. sci., 1942, **215**, 465), в сплавах же — смещены в длинноволновую сторону: L_{II} и L_{III} на 1,8 *эв*, L_I на 2,5 *эв*. Идеализованная ширина разрывов L_{III} для Au равна 10,2 *эв*, для обоих сплавов 14,0 *эв* (всюду ±1 *эв*). М. Н.

21783. **Оптические постоянные металлов в инфракрасной области. Принципы измерений. Битти, Конн** (Optical constants of metals in the infra-red. Principles of measurement. Beattie J. R., Conn G. K. T.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 373, 222—234 (англ.)

Обсуждены свойства ф-л классич. оптики металлов при значениях оптич. постоянных, соответствующих ИК-области. Большая величина главного угла падения $\bar{\varphi} \approx 90°$ в этих условиях препятствует надежному определению оптич. постоянных путем измерения только коэффициентов отражения поляризованного света. Показано, что наилучшими являются методы, при которых измеряются ρ и Δ — отношение коэффициен-

тов отражения и разность фаз для двух компонент поляризованного света, а сами измерения ведутся при углах, меньших $\bar{\varphi}$. Значения оптич. постоянных находятся затем по заранее построенным графикам, где в координатах (ρ, Δ) изображены кривые, соответствующие постоянным значениям $Y = -2nk/\mathrm{tg}^2\varphi \sin^2\varphi$ и $X = (n^2 - k^2 - \sin^2\varphi)/\mathrm{tg}^2\varphi \sin^2\varphi$. Удобно пользоваться значениями углов падения, для которых $\mathrm{tg}^2\varphi \sin^2\varphi$ равно 1, 10 и 100 (соответственно 51°48′, 73°10′ и 84°19′). Результаты графич определений X и Y расходятся с вычисленными не более чем на 2%. Ошибки в измерениях ρ и Δ могут быть уменьшены применением многократных отражений. Приведены точные ф-лы для вычисления n и k на основании измерений ρ и R_s при единственном значении угла падения. М. Н.

21784. Оптические постоянные металлов в инфракрасной области. Экспериментальные методы. Битти (Optical constants of metals in the infra-red. Experimental methods. Beattie J. R.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 373, 235—245 (англ.)

Детально описан способ нахождения оптич. констант металлов в области 2—12 μ. Экспериментально определяются ρ и Δ — отношение коэффициентов отражения и разность фаз для двух компонент поляризованного света. Схема состоит из штифта Нернста (источник), двух Se-поляризаторов, четырех сферич. зеркал и монохроматора с призмами из NaCl. Свет прерывается с частотой 2,67 *гц* и регистрируется вакуумной термопарой, э.д.с. которой усиливается сначала резонансным гальванометром, а затем электронным усилителем. При трех различных значениях азимута поляризатора ψ_P интенсивность I отраженного света определяется для обоих положений анализатора (∥ и ⊥ плоскости падения). Для вычисления ρ и Δ применялась ф-ла: $I(\psi_P, \psi_A) = I_0 (\sin^2\psi_P \sin^2\psi_A + \rho^2 \cos^2\psi_P \cos^2\psi_A + {}^1/_2 \rho \sin 2\psi_P \sin 2\psi_A \cos\Delta)$. Дан подробный анализ эксперим. ошибок и указаны способы их уменьшения, в частности применение многократных отражений. Приведены эксперим. значения ρ, Δ и оптич. констант n и k для Al-зеркала в интервале длин волн 2—12 μ. М. Н.

21785. Инъекционное поглощение в германии. Гибсон (Injected absorption in germanium. Gibson A. F.), Proc. Phys. Soc., 1953, **B66**, № 7, 588—596 (англ.)

Изучено поглощение света в интервале 1,8—12 μ в Ge *n*-типа. Рассчитано влияние инъицированных неосновных носителей тока на поглощение света для случаев, когда направления тока и светового потока совпадают или образуют угол в 90°. В случае инъекции коэфф. поглощения α на единицу плотности свободных носителей тока остается постоянным. Зависимость α от λ в опытах как с инъекцией, так и без нее практически отсутствует для $\lambda < 5\mu$ и является квадратичной для $\lambda > 5\mu$. Из проведенных опытов, удовлетворительно согласующихся с предложеной теорией инъекционного поглощения, сделан вывод, что оптич. поглощение *n*-Ge в области длин волн 1,8—12 μ при комнатной т-ре обусловлено свободными носителями тока. К. П.

21786. Реакции между центрами окраски. Скотт (Color center reactions. Scott A. B.), Nuovo cimento, 1955, **1**, suppl., № 2, 104—111 (англ.)

Критический обзор, цель которого — выяснить приложимость методов хим. кинетики и термодинамики к исследованию р-ции между центрами окраски в кристаллах. Рассмотрены вопросы: аналитич. методы определения конц-ии центров окраски, идентификация типов центров окраски, превращения $F \to M$-центр и $F \to Z_1 + Z_2$-центр, образование F'-центров, коагуляция F-центров. Библ. 11 назв. А. Х.

21787. Теоретическое изучение окрашенных окислов щелочных металлов. Грабе (A theoretical study of the coloured alkali oxides. Grabe Barbro), Arkiv. fys., 1955, **9**, № 3, 229—243 (англ.)

Изложены детали теоретич. расчетов, результаты которых приведены ранее (РЖХим, 1956, 9164). А. Х.

21788. Центры окраски в щелочносиликатных стеклах. Предварительное сообщение. Кац, Стевелс (Colour centres in alkali silicate glasses. Vorläufige Mitteilung. Kats A., Stevels J. M.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **3**, № 3—4, 255—260 (англ.)

Исследовано образование центров окраски в стеклах состава x мол. % M_2O (M = Li, Na, K и Cs) и (100—x) мол. % SiO_2 под действием рентгеновских лучей и электронов. В обоих случаях спектры поглощения одинаковы. Все стекла с $x = 30$ дают полосу поглощения при 3100 А, приписанную V-центрам. При $x = 5$ и 1 V-полоса смещается соответственно к 2850 и 2800 А. В стеклах с 5 и 1 мол. % Cs_2O V-полоса отсутствует, так как катионная вакансия не образуется из-за большого размера иона Cs^+. В видимой области имеется одна полоса при 4150 для Li, 4500 для Na, 4750 для K и 4900 А для Cs. Положение этой полосы зависит только от природы катиона, но не от его содержания в стекле. Эти полосы приписаны F-центрам в согласии с данными Йокоты (РЖХим, 1954, 42712; 1955, 13497). В отличие от мнения Йокоты, полоса при 6200 А приписана не F-центрам, а считается сложной полосой, аналогичной R- и M-полосам в щелочногалоидных солях. Термич. обработка или облучение в области F- и V-полос обесцвечивает эти центры. При понижении т-ры 30%-ного Na-стекла до 80°K F-полоса сужается и смещается от 4500 к 4300 А, V-полоса — от 3100 к 3050 А, а полоса при 6200 А не смещается и не сужается. В области 2200—2400 А, особенно при $x = 5$ и 1 обнаружены новые полосы 2250 (Na), 2400 (Na), 2400 (K) и 2450 А (Cs), связанные с F-полосой. УФ-лучи с λ 2537 А действуют аналогично малым дозам рентгеновских лучей. УФ-лучи не окрашивают стекло, поверхность которого загрязнена ионами Fe^{3+} или Ce^{4+}. Ю. Ш.

21789. Теория центров окраски. III. Континуальная модель F_2^+- и F_2-центров. Нагамия, Тацума (Theory of color centres. III. Continuum modeles of F_2^+ and F_2 centres. Nagamiya Takeo, Tatsuuma Norika), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 3, 307—310 (англ.)

Рассматриваются F_2^+- и F_2-центры, т. е. соответственно один или два электрона в поле двух точечных положительных зарядов в инерционно поляризующейся диэлектрич. среде. Диэлектрик заменяется континуумом и характеризуется статич. диэлектрич. постоянной ε и «оптич.» диэлектрич. постоянной n^2 (n — показатель преломления света). Поляризация ионного смещения диэлектрика не успевает следовать за сравнительно быстрым движением электронов, а определяется статич. полем $|\psi|^2$-облака электронов. Эта стационарная поляризация диэлектрика представляет для электронов дополнительную потенциальную яму. Энергия электронов рассчитывается прямым вариационным методом (Kubo R., J. Phys. Soc. Japan, 1948, **3**, 254). Сравнение результатов со случаем F-центра (см. ссылку выше) показывает, что наиболее интенсивная полоса поглощения света в F_2^+-центре должна лежать с красной стороны от F-полосы. В случае же F_2-центра автор предсказывает две полосы поглощения, лежащие по обе стороны F-полосы. Вычисленные энергии тепловой диссоциации F_2^+- и F_2-центров соответственно равны 0,11 и 0.01 *эв*. Часть II см. Буссэйрон кэнкю, 1951, **39**, 68. С. П.

21790. Теория центров окраски. IV. Энергетические уровни различных сложных центров. Нагамия, Кодзима, Кондо (Theory of color centres. IV. Energy levels of varions complex centres. Nagamiya Takeo, Kojima Tadanobu, Kondoh Hisamoto), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 3, 310—315 (англ.)

Рассмотрены центры, состоящие из двух или более вакансий отрицательных и положительных ионов с одним или двумя локализованными электронами. Волновая функция электронов строилась как линейная комбинация атомных волновых функций положительных ионов, окружающих вакансии. Интегралы наложения и взаимодействия соседних положительных ионов вычислялись с использованием волновой функции *F*-центра, параметры которой определялись путем сравнения теории *F*-центра с экспериментом. Затем полученные значения интегралов взаимодействия соседних ионов подставлялись в ур-ния для более сложных центров. Этим методом грубо оценены положения электронных уровней различных сложных центров окраски (F_2^+, F_2 и *M*) и энергии их диссоциации. С. П.

21791. Спектр поглощения кристаллов хлорофилла *a*. Джейкобс, Холт (The absorption spectrum of chlorophyll *a* crystals. Jacobs Earl E., Holt A. Stanley), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 142 (англ.)

Проведена удачная кристаллизация хлорофилла *a* (фитилхлорофиллид *a*) (I). Критерием степени кристаллизации послужило то, что в кристаллич. этилхлорофиллиде *a* (II) имеется полоса поглощения у 730 *мμ*, которая смещается при растворении в органич. р-рителях к 660 *мμ*. Приводится спектр поглощения суспензии микрокристаллов I, исправленный на селективное рассеяние. Спектр I подобен спектру II (J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1326). Следовательно, присутствие длинных боковых фитильных цепей в I не влияет на взаимодействие сопряженных ароматич. систем в молекулах кристалла. Исследования спектров поглощения мономолекулярных пленок этих в-в показывают, что взаимодействие хромофорных групп в основном происходит в одной плоскости. Так как фитильные цепи не препятствуют плотной упаковке плоских колец в двух измерениях, то они не влияют на спектр поглощения. Е. П.

21792. Поглощение световых волн металлами, не зависящее от электрического сопротивления, и свойства идеальных проводников. Линдхард (Resistance-independent absorption of light waves by metals, and the properties of ideal conductors. Lindhard J.), Philos. Mag., 1953, **44**, № 355, 916—919 (англ.)

См. РЖФиз, 1954, 9003.

21793. Спектры поглощения Mg и MgO в твердом состоянии. Таунсенд (Solid-state absorption spectra of Mg and MgO. Townsend John R.), Phys. Rev., 1953, 92, № 3, 556—560 (англ.)

L-спектры поглощения Mg в металле и в MgO исследованы в области 80—350 А с помощью спектрографа с вогнутой по радиусу 1,5 *м* решеткой. Линейный коэфф. поглощения металлич. Mg изменяется в этой области от $1{,}8\cdot10^4$ до $1{,}2\cdot10^5$ *см*$^{-1}$. В спектре металлич. Mg обнаружены 2 края поглощения: L_{I} и $L_{\text{II, III}}$, из них первый в 3 раза слабее второго. В спектре MgO те же края сдвинуты в коротковолновую сторону на несколько *эв*. В спектре $L_{\text{II, III}}$ имеются 2 полосы между 52 и 82 *эв*, каждая из которых расщеплена на 2 более узкие. Автор приписывает эти полосы переходам электрона $Mg^{2+}\,2p$ в полосу проводимости. Результаты сравниваются с результатами О'Брайана и Скиннера (O'Bryan H. M., Skinner H.W. B., Proc. Roy. Soc., 1940 A176, 229) по исследованию $L_{\text{II, III}}$-спектра испускания Mg в MgO и *K*-спектра испускания кислорода в том же окисле. Согласно Мотту и Герни (Электронные процессы в ионных кристаллах. Изд-во Ин. лит., Москва, 1950, стр. 92), верхняя заполненная полоса состояний $O^{2-}\,2p$ расположена на 50—60 *эв* выше состояний $Mg^{2+}\,2p$. Наличие свободной полосы поглощения в этой области энергий противоречит предположению Мотта и Герни. О'Брайан и Скиннер обнаружили в $L_{\text{II, III}}$-спектре испускания Mg в MgO 2 полосы, из них длинноволновая полоса расположена в области 38—48 *эв*. Согласно интерпретации авторов, именно эта полоса соответствует состояниям $O^{2-}\,2p$. Другая коротковолновая полоса испускания приписана автором металлич. Mg, восстановленному в рентгеновской трубке. Используя теоретич. и эксперим. данные, авторы получили следующие значения энергии *L*-уровней MgO : $Mg^{2+}L_{\text{I}}$ — 95 *эв*; $Mg^{2+}L_{\text{II, III}}$ — 56 *эв*; $O^{2-}L_{\text{I}}$ — 37 *эв*; $O^{2-}L_{\text{II, III}}$ — 15 *эв*. М. Б.

21794. Механизм свечения кристаллофосфоров. Гюнтер (Kristallfosforers lysmekanism. Günther Gunnar), Tidskr. ljuskultur, 1955, **27**, № 2, 42—49 (швед.)

Обзор. Ч. М.

21795. Приготовление галофосфата кальция. Ванмакер, Хукстра, Так (The preparation of calcium halophosphate. Wanmaker W. L., Hoekstra A. H., Tak M. G. A.), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 1, 11—38 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы р-ции, протекающие при образовании галофосфата Ca. Исходными в-вами служили $CaHPO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 и $SrCl_2$, в качестве активаторов применяли Sb_2O_3, $MnCO_3$, смесь $MnCO_3$ с Sb_2O_3 или Sb_2O_5. Дифференциальным термоанализом установлено, что при 400° происходит разложение $MnCO_3$, при 465° $CaHPO_4$ переходит в $Ca_2P_2O_7$ и при 875—900° диссоциирует $CaCO_3$. $Ca_3(PO_4)_2$ образуется при несколько большей т-ре. При 700° плавится Sb_2O_3 и большая часть ее переходит в $CaO\cdot Sb_2O_5$. Некоторая часть Sb_2O_3 испаряется в виде $SbCl_3$. При т-рах $\geqslant 1000°$ Sb^{5+} переходит в 3-валентное состояние, необходимое для активации галофосфата. Степень превращения Sb^{5+} из $CaO\cdot Sb_2O_5$ в 3-валентную форму определяет квантовый выход люминофора. Для полного превращения необходимо вести прокалку в N_2 при т-ре $\geqslant 1100°$. Люминофор начинает образовываться при 800°, но для полного протекания р-ции необходима т-ра $>1000°$. При прокалке на воздухе часть Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+}, что ухудшает выход свечения люминофора в красной части спектра. Выделен $CaO\cdot Sb_2O_5$, имеющий слабое свечение и длительное послесвечение. В. И.

21796. Измерение распределения энергии в спектрах люминесцирующих веществ при температуре выше комнатной. Лангридж, Лорд (The measurement of spectral distributions of luminescent materials above room temperature. Langridge A., Lord Mary P.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, **5**, № 5, 196 (англ.)

Описывается простое приспособление для измерения распределения энергии в спектрах люминесценции различных в-в при т-ре выше комнатной. Слой фосфора зажимается между двумя покровными стеклами, одно из которых приводится в соприкосновение с пленкой Au или другого проводника, нанесенной на стеклянную пластинку. Нагревание осуществляется и регулируется током, пропускаемым через проводящую пленку. Т-ра фосфора измеряется термопарой. Проводящий слой помещается либо перед люминофором, либо после него в зависимости от его прозрачности для возбужда-

ющего света. Излучение люминесценции регистрируется спектрофотометром. Приведены кривые спектрального распределения излучения ZnS-Ag при возбуждении λ 3650 A и т-рах 20,60 и 100°. Ч. М.

21797. К влиянию температуры и кислорода на возрастание и спадание фотопроводимости монокристаллов CdS. Серафин (Zum Einfluß von Temperatur und Sauerstoff auf das An- und Abklingen der Photoleitfähigkeit von CdS-Einkristallen. Seraphin B. Ann. Phys., 1953, **13**, № 1-5, 198—213 (нем.)

Исследована температурная зависимость нарастания и спадания фотопроводимости монокристаллов CdS при освещении прямоугольными импульсами света в интервале 20—350°. Измерения производились: 1) в высоком вакууме после прогрева при 350° и 2) в атмосфере O_2 при давл. 10 *мм* рт. ст. после прогрева при 350° в таких же условиях. В первом случае кристаллы имели много дефектов — анионных вакансий, а во втором — мало. Начальная часть кривой возрастания фотопроводимости соответствует бимолекулярному закону рекомбинации, а основная часть кривой спадания — мономолекулярному. Конец кривой возрастания и начальная часть спадания не могут быть описаны одним механизмом рекомбинации. Бимолекулярная рекомбинация структурно нечувствительна и определяется лишь свойствами основной решетки: возрастание конц-ии дефектов лишь незначительно уменьшает коэфф. рекомбинации, который слабо зависит от т-ры. Мономолекулярный процесс рекомбинации является структурно чувствительным и значительно сильнее зависит от т-ры, чем бимолекулярный. При помощи коэфф. этих двух процессов рекомбинации удалось формально представить зависимость стационарного фототока от т-ры, интенсивности освещения и действия O_2. Ч. М.

21798. Световой выход люминесцирующих пластмасс. Торнтон (Light output of luminescent plastics. Thornton W. A.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 292 (англ.)

Рассмотрен процесс передачи энергии возбуждения от р-рителя к растворенному в-ву в твердых р-рах люминесцирующих в-в в пластмассах. Если энергия возбуждения может передаваться как путем поглощения растворенным в-вом излучения люминесценции р-рителя, так и непосредственно, то вероятность передачи энергии, пропорциональная световому выходу, описывается выражением:

$$\eta = [q_0 \sigma_0 (1-c) + \sigma_c] / [q_0 \sigma_0 (1-c) + \sigma_c + (1-q_0) \sigma_0 (1-c)],$$

где q_0 — квантовый выход излучения р-рителя, σ_0 — поперечное сечение поглощения растворенным в-вом излучения р-рителя, σ — поперечное сечение непосредственного захвата энергии возбуждения (безизлучательная передача), а c — конц-ия растворенного в-ва. При наличии концентрационного тушения люминесценции, характеризуемого параметром z, $\eta_{t\,(\text{эфф})} \approx [q_0 + (\sigma/\sigma_0)c]/[1 + (\sigma/\sigma_0)c](1+zc)$. Это выражение сравнивается с аналогичными выражениями, полученными другими авторами. П. Ф.

21799. Фосфоры — соли кислородных кислот. III. Алюминатные фосфоры (часть I). Котэра, Сэкинэ. (Studies on the oxy-acid phosphors. III. Aluminate phosphors (Part I). Kotera Yoshihide, Sekine Tadao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 129—132 (англ.)

Исследованы алюминаты Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и Pb, активированные Mn, Pb и Ce. Алюминаты готовили спеканием очищенной гидроокиси Al с соответствующим окислом, нитратом или оксалатом в присутствии плавня — AlF_3. Алюминаты Mg, Ca и Sr, активированные Mn, и алюминат Ca, активированный Ce, имеют достаточно яркое свечение при возбуждении УФ-лучами с λ 3650 A; те же алюминаты, активированные Pb, светят при возбуждении λ 2537 A. При возбуждении катодными лучами свечение наблюдается у алюминатов Mg, Ca, Sr, Zn и Cd, активированных Mn, и алюмината Ba, активированного Pb. Алюминат Sr, активированный Mn, имеет зеленое свечение при возбуждении катодными лучами независимо от условий приготовления. Из фосфоров с двумя активаторами удалось получить только $SrAl_2O_4$-(Pb, Mn), в котором Pb, повидимому, служит сенсибилизатором при возбуждении коротковолновыми УФ-лучами. Часть II см. РЖХим., 1956, 232. Б. Г.

21800. Фосфоры — соли кислородных кислот. IV. Полярографическое определение содержания активаторов, особенно в кальцийсиликатных фосфорах. Котэра, Енэмура, Сэкинэ (Studies on the oxy-acid phosphors. IV. Application of polarography to the analysis of activators, especially, in calcium silicate phosphors. Kotera Yoshihide, Yonemura Michiko, Sekine Tadao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 132—136 (англ.)

С помощью полярографич. метода определены Mn в силикатах Zn и Be, Mn и Sb в галофосфатных люминофорах, Cu в ZnS, Pb и Mn в силикатах Ca. Исследовано влияние атмосферы прокалки (воздух, O_2, N_2, H_2O и H_2) на содержание Pb и Mn в готовых фосфорах и на их яркость. Установлено, что яркость люминофора определяется конц-ией Pb, остающегося в фосфоре после прокалки. Содержание Pb и яркость максимальны при прокалке в воздухе и всего меньше при прокалке в H_2. Конц-ия Pb в фосфоре зависит от способа приготовления SiO_2 и больше для SiO_2, полученной из этилсиликата, чем для SiO_2 из Na_2SiO_3. Содержание Mn и Cu практически не изменяется при прокалке, а содержание Sb и Pb уменьшается. Б. Г.

21801. Цинксульфидные фосфоры, активированные медью, дающие желтое и красное излучение. Фрёлих (Copper-activated zinc sulfide phosphors with yellow and red emission. Froelich H. C.), J. Electrochem. Soc., 1953, **100**, № 6, 280—288 (англ.)

Прокалкой в атмосфере H_2S получены фосфоры ZnS Cu (0,05—1%) гексагональной структуры. Избыток свободного Cu_2S удаляли промыванием в р-ре NaCN; в фосфоре оставалось только несколько процентов введенной Cu. Кол-во оставшейся Cu было на 1 или 2 порядка выше, чем в обычных фосфорах, что указывает на предел растворимости Cu, близкий к 0,3%. Фосфоры дают желто-красное свечение при возбуждении УФ-, катодными и рентгеновскими лучами, электролюминесценцию и вспышку под действием ИК-лучей. Спектр излучения состоит из двух полос: сильной красной при 6700 A и более слабой желтой при 5800 A. Интенсивность желтой полосы падает до нуля при —196°, в то время как для красной полосы она растет и полоса сдвигается в сторону длинных волн. При возбуждении электролюминесценции желто-красная эмиссия не изменяется в области частот 60—15 000 *гц*. Для объяснения двойной полосы излучения и чувствительности к ИК-свету автор предполагает, что атомы Cu присутствуют в фосфоре в двух видах. З. М.

21802. Изменения затухания фосфоресценции с частотой приложенного электрического поля. Олсон (Variations in the decay of phosphorescence with frequency of applied electric field. Olson Keith W.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 5, 1323 (англ.)

Исследованы изменения яркости послесвечения фосфора ZnS-CdS-Cu при наложении и снятии переменного электрич. поля различной частоты. Напряжение 500 *в* прилагалось к пластмассовой пленке толщиной 0,125 *мм*, несущей взвесь порошка фосфора. Первое наложение

напряжения вызывает вспышку, за которой следует затухание, более быстрое, чем в отсутствие поля. При снятии поля также происходит вспышка, за которой следует затухание со скоростью, близкой к таковой в отсутствие поля. Повторное наложение напряжения вызывает уменьшение интенсивности, последующее снятие — вспышку. Первоначальная вспышка наиболее ярка при наименьшей частоте 80 *гц*, последующие изменения более резки при высоких частотах (до 5000 *гц*). Результаты зависят от напряженности поля, т-ры и участка спектра, выбранного для наблюдения свечения. Этим, возможно, объясняется расхождение с результатами опубликованными ранее (Destriau G., Philos. Mag., 1947, **38**, 700, 784, 880). Б. Н.

21803. Селективное отражение резонансной флуоресценции рубина. Ричль, Швердтфегер (Selektive Reflexion der Rubin-Resonanzfluoreszenzstrahlung. Ritschl R., Schwerdtfeger A.), Fortschr. Phys., 1953, **1**, № 1, 44 (нем.)

С целью обнаружения явления, аналогичного переходу объемной резонансной флуоресценции паров Hg в когерентное поверхностное отражение при увеличении плотности паров (Вуд, 1909), авторы исследовали отражение от поверхности кристаллов рубина света с длиной волны, соответствующей резонансному поглощению кристаллов. Необходимым условием для когерентного излучения является присутствие в объеме λ^3 большого числа излучателей. Этому условию удовлетворяют кристаллы рубина, содержащие при 2 мол.% хрома $4 \cdot 10^8$ ионов Cr^{3+} в объеме λ^3. Для устранения тепловых колебаний кристаллич. решетки, нарушающих когерентность, опыты проводились при —193°. Резонансная флуоресценция охлажденного кристалла рубина, возбуждаемая УФ-светом, отражалась от поверхности двух кристаллов — рубина и бесцветного корунда (последний служил в качестве объекта сравнения для учета френелевского отражения). При комнатной т-ре отражение от обоих кристаллов приблизительно одинаково. Охлаждение отражающих кристаллов заметно увеличивает отражательную способность кристаллов рубина. Если флуоресцирующий кристалл, служащий источником света, не охлажден, явление отсутствует, так как в этом случае излучаемая и резонансная длины волн не совпадают. Результаты опытов интерпретируются как следствие когерентного излучения ионов Cr^{3+} под действием резонансного излучения. П. Ф.

21804. Некоторые эффекты при инфракрасном облучении ZnCdS-фосфóров, активированных медью. Накамура (Some effects of infrared irradiation on ZnCdS phosphors with copper activators. Nakamura Ken-ichi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 3, 236—237 (англ.)

Изучено поведение 5 образцов фосфóров состава: ZnS 60 мол.%, CdS 40 мол.%, NaCl 2%, Cu 0—$5 \cdot 10^{-4}$%. Фосфóры прокаливали при 1000°. В отсутствие Cu максимум полосы излучения расположен при 5250 А. При повышении конц-ии Cu появляется дополнительный максимум при 6500 А. Красная полоса затухает медленее зеленой. При облучении возбужденных УФ-лучами фосфóров ИК-светом наблюдается увеличение яркости послесвечения с последующим спадом ее. При этом, для красной полосы эффект тушения значителен и спад яркости при облучении ИК-лучами таков, что кривая затухания быстро пересекает кривую естественного затухания фосфóра, не облучаемого ИК-лучами. Для зеленой полосы этот спад менее значителен и кривая затухания при ИК-высвечивании не пересекает кривую естественного затухания. Фосфóр, не содержащий Cu, в основном тушится ИК-лучами. При одновременном высвечивании ИК-светом и возбуждении рентгеновскими лучами эффект тушения наблюдается как в красной, так и в зеленой полосах. Для объяснения полученных результатов предполагается, что при введении Cu в фосфóре образуются глубокие ловушки, из которых электроны переходят на уровни активатора, минуя полосу проводимости. При ИК-облучении электроны из этих ловушек попадают в полосу проводимости, откуда могут с равной вероятностью рекомбинировать как с уровнями Cu-активатора, так и с уровнями основного активатора. При этом, одновременно, наблюдается эффект тушения, распространяющийся на все центры свечения. А. Х.

21805. Модель люминесценции и фотопроводимости в сульфидах. Ламб, Клик (Model for luminescence and photoconductivity in the sulfides. Lambe John, Klick Clifford C.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 909—914 (англ.)

Предложена новая модель для сульфидов, активированных одновалентными металлами, которая объясняет наблюдающуюся разницу в скорости затухания люминесценции и фотопроводимости. Переход дырки из основной полосы на локальный уровень в запрещенной зоне имеет большую вероятность вследствие общего отрицательного заряда в части решетки, окружающей активатор. Этот переход приводит к свечению. При последующей локализации электрона на этом уровне центр свечения возвращается в исходное состояние. В случае локализации электрона кулоновские силы отсутствуют и поэтому вероятность локализации и освобождающаяся при этом энергия малы по сравнению с переходом дырки. Затухание свечения, связанное с кинетикой локализации дырок, происходит быстро, а затухание фотопроводимости, связанное с кинетикой исчезновения свободных электронов, — медленно. Эта модель объясняет изменение цвета свечения с т-рой в случае фосфóров с двумя активаторами увеличивающейся вероятностью переброски электронов через зону проводимости с менее глубоких локальных уровней на более глубокие. Приведена модель фосфóра CdS-Ag. В этой модели, кроме Ag^+-центров свечения, представляющих собой локальные уровни, находящиеся на $\sim$0,4 *эв* ниже зоны проводимости, имеются уровни гашения на расстоянии $\sim$1 *эв* над валентной зоной. При освещении кристалла светом с λ 5000А электроны из валентной зоны переводятся в зону проводимости и частично переходят на уровни центров свечения. Кроме того, электроны на уровнях гашения рекомбинируют с дырками в валентной зоне; таким образом происходит локализация дырок без свечения. При освещении возбужденного фосфóра ИК-светом с $\lambda \sim 3\mu$ выбрасываются электроны с уровней свечения в полосу проводимости. При этом наблюдается фотопроводимость. При освещении возбужденного фосфóра CdS-Ag ИК-светом с $\lambda \sim 1\mu$ освобождаются дырки с уровней гашения, которые затем локализуются на уровнях свечения с испусканием света люминесценции или рекомбинируют со свободными электронами. При этом наблюдается вспышка свечения и исчезновение или уменьшение фотопроводимости. Эти эксперим. данные, хорошо объясняемые новой моделью, не могут быть просто объяснены обычной моделью Шёна — Класенса (РЖФиз, 1954, 2092). Б. Г.

21806. Электролюминесценция. Гендерсон (Electroluminescence. Henderson S. T.), Research, 1955, **8**, № 6, 219—225 (англ.)

Обзор. Рассмотрено явление электролюминесценции, его теория и использование для освещения. Библ. 40 назв. Ч. М.

21807. Люминесценция плавленого кварца под действием ионизирующих излучений. Лоту (Luminescence du quartz fondu sous l'action des radiations ionisantes. Lautout M., m-lle), J. chim.

phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 2, 169—175 (франц.)

Исследовано послесвечение х. ч. торгового плавленого кварца возбужденного рентгеновскими лучами (Мо-антикатод, 27 *кв*, 30 *ма*, 20 мин., доза $5 \cdot 10^5$ *рентген*), γ-лучами Co^{60} или α-частицами Po. Во всех случаях характеристики свечения и его затухания одинаковы. Приведены результаты для рентгеновских лучей. Свечение наблюдается в видимой и ближней УФ-областях; исследовано последнее. Рентгенизованный участок кварца неравномерно окрашивается в коричнево-фиолетовый цвет, причем наиболее интенсивно окрашенные точки дают наиболее яркое свечение. Нагревание до 400° одновременно уничтожает окраску и способность светиться. При т-ре жидкого воздуха свечение отсутствует. При 0° начальная яркость свечения в ~10 раз меньше, чем при 20°. Скорость затухания свечения возрастает с т-рой в интервале 20—60°, уменьшается в интервале 60—100°, возрастает в интервале 100—150° и снова падает в интервале 150—200°. На начальных стадиях затухание протекает как р-ция 4-го порядка при т-рах 20—60° и 4 — 2-го порядка при т-рах 60—200°. На далеких стадиях затухание при всех т-рах протекает как р-ция 1-го порядка. Энергия активации E в ур-нии затухания $dN/dt = -k_0 \exp(-E/RT) N^n$, где N — конц-ия центров свечения в момент времени t, а n — порядок р-ции, равна 20 ± 2 *ккал* при 20—60° и 37 *ккал* при 350—400°. По мнению автора, энергия возбуждения запасается в виде F- и V-центров окраски, а высвечивание обусловлено рекомбинацией электронов из F-центров с дырками из V-центров. А. Х.

21808. Спектр излучения плавленого кварца, облученного рентгеновскими лучами. Роль примесей и стеклообразного состояния. Лоту (Spectre d'émission du quartz fondu irradié par les rayons X. Role des impuretés et de l'état vitreux. Lautout M., m-lle), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 2, 176—178 (франц.)

Спектр послесвечения предварительно рентгенизованного плавленого кварца промерен в области 2200—3200 А с помощью монохроматора в схеме с фотоумножителем, а в области от 3200 А и до ИК-части — с помощью спец. фотопластинок. Свечение наблюдается в ближней УФ- и видимой областях и отсутствует в ИК-области спектра. Основная полоса излучения начинается от 2600 А и возрастает в сторону длинных волн (максимум не указан): имеются признаки второй полосы, начинающейся от 2200 А и возрастающей в сторону коротких волн. При помощи активационного анализа установлено, что в исследованных образцах кварца содержится примесь Na в кол-ве от 0,04 до 0,16 ат.%. Колебания в содержании Na не влияют на спектры поглощения и излучения. Кристалл естественного кварца, не обнаруживавший ни люминесценции, ни окрашивания при рентгенизации, превращали в мелкий порошок, который также не люминесцировал и не окрашивался. После плавления в гелиопечи получали шарик плавленого кварца, покрытый тонким слоем кристалликов кварца. Рентгенизация вызывала интенсивное фиолетовое окрашивание только одного плавленого кварца. Одновременно наблюдалась сине-фиолетовая флуоресценция. После прекращения рентгенизации наблюдалось длительное послесвечение с такими же характеристиками, как послесвечение описанных выше образцов промышленного плавленого кварца. Сделан вывод, что послесвечение обусловлено не кристаллич. фазой и не примесями, а стеклообразной формой, дефекты которой служат центрами локализации электронов. В. К.

21809. Спектр поглощения и кривая термолюминесценции плавленого кварца, облученного рентгеновскими или γ-лучами. Лоту (Spectre d'absorption et courbe de thermoluminescence du quartz fondu irradié par les rayons X ou γ. Lautout M., m-lle), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 3, 259—266 (франц.)

В спектре поглощения рентгенизованного плавленого кварца имеется 5 полос при 5500, 3700, 3000, 2600 и 2200 А. Начиная с 250°, наблюдается ослабление полос 3000 и 5500 А, а полоса 2200 А не изменяется. При 300° полоса 3000А исчезает за ~1,5 часа, а полоса 5500 А — за 10 час. При 350° полоса 3000 А исчезает за ~10 мин., полоса 5500 А — за 4 часа, а полоса 2200 А не изменяется. При 400° полосы 3000 и 5500 А исчезают за 15 мин., а полоса 2200 А не изменяется. Свет из области соответствующих полос поглощения обесцвечивает полосы 2200, 2600 и 3000 А и не обесцвечивает полосы 5500 и 3700 А. На кривой термовысвечивания рентгенизованного кварца имеются 3 пика при 215, 480 и 715°. Из результатов по термовысвечиванию вычислены средние времена жизни и энергии термич. активации центров, ответственных за пики свечения. Эти же величины вычислены из данных по термич. и оптич. обесцвечиванию полос поглощения. На основании совпадения результатов сделан вывод, что полоса 3000 А обусловлена теми же электронными центрами, которые ответственны за пик свечения при 480°, а полосы 2200 и 2600 А — электронными центрами, ответственными за пик при 715°. А. Х.

21810. Фотостимуляция и окрашивание плавленого кварца, облученного рентгеновскими или γ-лучами. Лоту (Photostimulation et coloration du quartz fondu irradié par les rayons X ou γ. Lautout M., m-lle), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 3, 267—271 (франц.)

Если через продолжительное время после затухания люминесценции рентгенизованного плавленого кварца (см. предыдущий реф.) облучить его светом из области 3000—5500 А, то наблюдается оптич. вспышка, яркость I которой убывает по той же кривой, что и I исходного свечения, возбужденного рентгеновскими лучами. I и длительность фотостимулированного свечения значительно меньше, чем у исходного. При непрерывном облучении УФ-лучами из указанной области I фотостимулированного свечения сначала возрастает, далее достигает насыщения и падает до нуля, после чего способность к вспышке исчезает. Максимальная I вспышки пропорциональна дозе рентгеновских или γ-лучей ($5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ *рентген*), предварительно полученной кварцем. Одновременно с высвечиванием кварца УФ-лучами наблюдается ослабление полосы поглощения при 3000 А (см. ссылку), которая полностью разрушается одновременно с потерей способности к вспышке. Эта способность и полоса 3000 А частично восстанавливаются после хранения кварца в темноте при комнатной т-ре. Способность к вспышке и полоса 3000 А уничтожаются также при 2-часовом нагревании при 300°. Полоса 5500 А разрушается одновременно с полосой 3000 А, но не восстанавливается вместе с нею. Сделан вывод, что часть электронов, освобожденных УФ-лучами из центров окраски, обусловливающих полосу 3000 А, повторно локализуется на менее глубоких уровнях и далее возбуждается термически. Рентгеновские и γ-лучи неравномерно окрашивают плавленый кварц в коричнево-фиолетовый цвет. Автор связывает полосы окраски с деформированными при затвердевании расплава кремнекислородными цепями с разорванными кислородными мостиками: $Si - O^- \ldots Si^+ - O$. Облучение переводит электрон от O^- к Si^+, создавая радикальные $\dot{O}$ и $\dot{Si}$. Полоса 5500 А связана с $\dot{O}$, полоса 3000 А — с $\dot{Si}$. А. Х.

21811. К исследованию люминесценции плавле-

ного кварца под действием ионизирующего излучения. Лоту (Contribution à l'étude de la luminescence du quartz vitreux sous l'action des rayonnements ionisants. Lautout M., m-lle. Fac. Sci. Univ. Paris, 1954), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 2, 232—233 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 21808—21810

21812. **Полупроводники. Шокли** (Les semi-conducteurs. Shockley W.), Vide, 1955, **10**, № 56, 9—26 (франц.)

Рассмотрены физ. процессы в полупроводниках. А. Х.

21813. **Локализация фотоэффекта в свинцово-сульфидных фотоэлементах. Ритнер, Файн** (Localized photoeffect in PbS photocells. Rittner E. S., Fine S.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 545—546 (англ.)

Исследована локализация фотоэффекта в PbS-фотоэлементах. Применялась известная методика (Müser H., Z. phys. Chem., 1951, **198**, 52): фотоэлемент освещался щелевым пучком света, параллельным или перпендикулярным плоскости электродов. Большая освещенность и повышенная чувствительность фотоэлемента позволили определить, что фотоэффект в значительной мере локализован, т. е. диффузионная длина фотоносителей в направлении поля мала по сравнению с длиной световой щели. Ф. П.

21814. **Влияние кислорода на фотопроводимость BaO. Сакамото, Кобаяси, Исии** (Effect of oxygen gas on the photoconductivity of BaO. Sakamoto M., Kobayashi S., Ishii S.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 552—553 (англ.)

Исследовалось влияние O_2 на фотопроводимость катода, покрытого BaO. Максимумы фотопроводимости при 3,7 и 4,2 *эв* под влиянием O_2 спадают с постоянными времени, равными нескольким десятым долей секунды и ~5 мин. соответственно. Первый достигает 20% первоначального значения, второй 50%. В атмосфере Ar этого не наблюдается. По мнению авторов, уменьшение пика 4,2 *эв* обусловлено рассеянием электронов проводимости на молекулах O_2, диффундирующих в поры BaO; уменьшение второго пика связано с поверхностными уровнями. В. С.

21815. **О фотопроводимости BaO. Сакамато** (Sur la photoconductibilité de BaO. Sakamato M.), Vide, 1954, 9, № 52—53, 109—112 (франц., англ.)

Исследованы фотопроводимость и фотоэмиссия образцов поликристаллич. BaO. Спектральный ход фоточувствительности активированных образцов обнаруживает три максимума: слабые при 2,3 и 4,1 *эв* и очень резкий при 3,7 *эв*. Амплитуда пика 2,3 *эв* хорошо воспроизводима при повторном предварительном облучении и отжиге. Время установления фототока насыщения 30 мин. Одновременное измерение тока фотоэмиссии показывает, что последний всегда равен или меньше фототока. Приведена таблица данных, полученных различными авторами. Максимум 3,7 *эв* наблюдается как для фототока, так и для фотоэмиссии у поликристаллич. BaO, но отсутствует у монокристаллов. Максимум 4,1 *эв* есть и у монокристаллов. Предложена энергетич. модель кристалла BaO. Пик 3,7 *эв* приписан локальным поверхностным уровням, пик 2,3 *эв* — примесным центрам донорного типа, а увеличение его амплитуды в результате предварительного облучения УФ-лучами приписано кажущемуся возрастанию конц-ии доноров благодаря термич. диссоциации экситонов. Пик 4,1—4,2 *эв* отождествлен с фотопроводимостью экситонного происхождения. В. О.

21816. **Емкостные эффекты и эффекты проводимости в фотопроводящих щелочногалоидных кристаллах. Макдоналд** (Capacitance and conductance effects in photoconducting alkali halide crystals. Macdonald James Ross), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 275—295 (англ.)

Изучались освещенные монокристаллы KBr, содержащие *F*- и *U*-центры, а также аддитивно окрашенные кристаллы. Вследствие затруднения перехода электронов из электрода в кристалл, возникала высоковольтная поляризация и объемный заряд в кристалле. Исследована зависимость емкости кристалла и его электропроводности от частоты приложенного напряжения, интенсивности освещения, материала электродов и расстояния между ними, конц-ии *F*-центров, амплитуды приложенного напряжения, т-ры и времени оптич. обесцвечивания. Установлено, что *F*-центры в присутствии *U*-центров обесцвечиваются значительно медленнее, чем в аддитивно окрашенных кристаллах без *U*-центров. Частично обесцвеченные кристаллы обнаруживают в полной темноте значительную, повидимому, электронную проводимость. Большая часть результатов для кристаллов с *U*-центрами объяснена, исходя из захвата электронов анионными вакансиями, *F*-центрами, междуузельными атомами H и атомами H в анионных вакансиях. С. П.

21817. **Исследование энергетических зон в решетке алмаза методами теории групп. Дёринг, Целер** (Gruppentheoretische Untersuchung der Elektronenbänder im Diamantgitter. Döring W., Zehler V.), Ann. phys., 1953, **13**, № 1—5, 214—228 (нем.)

Установлены неприводимые представления пространственной группы симметрии алмаза, позволяющие сделать ряд заключений о возможных свойствах симметрии собственных функций электрона в решетке типа алмаза и о взаимозависимости различных энергетич. зон. В. С.

21818. **Расчет энергетических уровней в кристалле алмаза. Целер** (Die Berechnung der Energiebänder im Diamantkristall. Zehler V.), Ann. Physik, 1953, **13**, № 1—5, 229—252 (нем.)

Произведен расчет энергетич. уровней в кристалле алмаза методом ячеек Вигнера-Зейца и вариационным методом. В первом случае кристалл разбивается на ряд заполняющих пространство многогранников, в центре каждого из которых находится атом. Ур-ние Шредингера внутри такой ячейки решается приближенно разложением волновой функции в ряд по шаровым функциям. Рассчитанное таким методом значение ширины нижней заполненной зоны равно 18,5 *эв* и хорошо согласуется со значением 16±2 *эв*, полученным ранее (Chalklin F. C., Proc. Roy. Soc., 1948, **A194**, 42). Наоборот, ширина запрещенной зоны сильно отличается от эксперим. Лучшее согласие получено вариационным методом. При использовании этого метода собственная функция электрона разлагается в трехмерный ряд Фурье с неопределенными коэффициентами, которые определяются так, чтобы соответствующая энергия обладала минимумом. Вычислено, что ширина запрещенной зоны равна 5,89 *эв*, что хорошо согласуется с литературными данными (6—7 *эв*). А. С.

21819. **Кооперативные электронные явления в разбавленных сплавах. Корринга, Герритсен** (The cooperative electron phenomenon in dilute alloys. Korringa J., Gerritsen A. N.), Physica, 1953, **19**, № 6, 457—507 (англ.)

Теоретический анализ результатов измерений зависимости электросопротивления ρ разб. твердых р-ров от т-ры *T*, конц-ии *c* и напряженности магнитного поля *H* (Gerritsen A. N., Linde J. O., Physica, 1951, **17**, 573, 584; 1952, **18**, 877). Предложена классификация сплавов по поведению ρ при низких *T*: 1) «Нормальные» (напр. Al-Mn): ρ=const; относительное изменение ρ в поле *H*, перпендикулярном току (поперечный эффект), удовлетворяет правилу Колера; в поле *H*, па-

раллельном току, эффект составляет половину поперечного; 2) $d\rho/dT < 0$; $d^2\rho/dT^2 > 0$: зависимость ρ от H как в 1-м случае; примеры: Cu-Zn, Mg-Fe, Cu-Sn; 3)-ρ имеет минимум при T_2, максимум при $T_1 < T_2$; аномальная зависимость от H; T_1 и T_2 зависят от c; для $T \ll T_1$ продольный эффект одного порядка величины с поперечным; примеры: Ag-Mn, Cu-Mn, Au-Mn, Au-Fe. Исходя из одноэлектронного приближения, но считая вероятность упругого рассеяния электронов ионами примеси и плотность состояний неизвестными функциями энергии, авторы получают ф-лу, согласующуюся с эксперим. данными. Указано, что здесь проявляется какой-то эффект взаимодействия электронов в присутствии примеси. В терминах одноэлектронной модели задача сводится к введению дополнительных состояний вблизи уровня Ферми. В этих состояниях электроны локализованы в объеме порядка, приходящегося на ион примеси. В рассеянии электронов проводимости при этом обнаруживается новый эффект: электрон проводимости в результате кулоновского взаимодействия с локальным электроном выбивает его из квазисвязанного состояния и занимает его место; при совпадении энергий обоих электронов возникает резонанс, позволяющий объяснить некоторые особенности эксперим. кривой ρ (T). Зависимость рассеяния от спина дает уменьшение ρ в магнитном поле, пропорциональное квадрату намагничения системы ионов. Вводится понятие «магнитной энергии связи», обусловленной взаимодействием всех электронов металла с магнитными ионами. Б. Ф.

21820. Действие промежуточных слоев CdSe в селеновых выпрямителях. Гофман, Розе (Die Wirkungsweise von CdSe-Zwischenschichten in Selengleichrichtern. Hoffmann Arnulf, Rose Frank), Z. Physik, 1953, **136**, № 2, 152—165 (нем.)

В селеновых выпрямителях на границе между слоем Se и металлич. электродом, содержащим Cd, образуется слой CdSe. Путем исследования знака выпрямления на контакте слоев CdSe (полученных тремя различными путями) с Ag-электродом, знака фото-э. д. с., а также сравнительной величины обратного сопротивления контактов с металлами, обладающими различной работой выхода (Ag и Cd), установлено, что CdSe обладает электронной проводимостью; изменения знака проводимости внутри слоя CdSe с образованием $p-n$-перехода не наблюдалось. Высказано предположение, что в Se-выпрямителях выпрямление происходит на границе дырочного Se и электронного CdSe. Э. Р.

21821. Спиновый резонанс доноров в кремнии. Флетчер, Йегер, Пирсон, Холден, Рид, Меррит (Spin resonance of donors in silicon. Fletcher R. S., Yager W. A., Pearson G. L., Holden A. N., Read W. T., Merritt F. R.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 5, 1392—1393 (англ.)

Наблюдался спиновый резонанс в кристаллах Si, связанный с примесными донорными уровнями As^{75}. Поглощение измерялось на зеемановском спектрометре с модуляцией при частоте 24 000 *Мгц* и т-ре 4,2° К. Обнаружены 4 резкие линии поглощения одинаковой амплитуды, разделенные равными промежутками в 73 *э*. Если в качестве примеси вместо As^{75} (спин 3/2) взять P^{31} (спин 1/2), то появляются 2 пика поглощения, отстоящие друг от друга на 42 *э*. Это доказывает, что расщепление линии действительно обусловлено As^{75}. Е. Т.

21822. Теория эмиссии электронов из металлов под действием положительных ионов в результате эффекта Оже. Хагструм (Theory of auger ejection of electrons from metals by ions. Hagstrum Homer D.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 336—365 (англ.)

Разработана теория вторичной эмиссии электронов из поверхности металла под действием медленных положительных ионов. Н. К.

21823. К теории структуры решеток четырехвалентных элементов. Делингер, Шенк (Zur Theorie der Gitterstrukturen der vierwertigen Elemente. Dehlinger U., Schenk H.), Z. Phys., 1953, **136**, № 3, 344—351 (нем.)

Методами, развитыми для кристаллов 4-валентных элементов с решеткой типа алмаза, исследуется электронная структура тетрагонального кристалла белого Sn. Одноэлектронные волновые функции строятся как линейные комбинации атомных $5s$- и $5p$-функций. Оценка входящих в теорию интегралов показывает, что в белом Sn возможно пересечение связывающих и разрыхляющих зон, приводящее к металлич. проводимости. В сером же Sn эти системы зон должны быть в согласии с экспериментом, разделены энергетич. щелью шириной ~0,1 *эв*. Стабильность серого Sn при низких т-рах связана с тем, что для него теплота образования выше, чем для белого. С другой стороны, зависящий от т-ры парамагнетизм белого Sn увеличивает его электронную энтропию (РЖХим, 1953, 8125) и тем самым обусловливает его стабильность при высоких т-рах. Э. Р.

21824. Сравнение соединений типа MoS_2 (структура, оптические и электрические свойства). Лагрено ди [Comparaison des composés de la famille de MoS_2 (structure et propriétés optiques et électriques). Lagrenaudie J.], J. phys. et radium, 1954, **15**, № 4, 299—300 (франц.)

Естественный и синтетич. MoS_2 (**I**), синтетич. WS_2 (**II**) и ReS_2 (**III**) имеют почти одинаковые физ. свойства. Граница фото-э. д. с. лежит при 1,1 *эв*. Оптич. поглощение у **I** быстро возрастает между 1,1 и 0,8 μ; у **II** и **III** граница поглощения лежит около 1 μ (измерено на тонких слоях). Диэлектрич. проницаемости при —196° у **I** и **III** равны соответственно 7,6—7,4 и 7,8. **I**, **II** и **III** имеют слоистую гексагональную структуру с параметрами решетки: *a* 3,15, *c* 12,30 A; *a* 3,18, *c* 12,50 A и *a* 3,14; *c* 12,20 A. Измерение энергии ионизации примесей между +20° и —196° показывает, что у каждого из соединений имеется несколько примесных уровней. За счет примесей фотопроводимость наблюдается иногда за пределами 1,1μ. Изучено влияние нагревания в атмосфере H_2 на электрич. свойства **III**. Предполагается, что S_2Te имеет свойства, аналогичные свойствам указанных соединений. А. А.

21825. О поляризации некоторых амфиболов. Диэлектрические проницаемости минералов и горных пород и их использование для минералогического и геологического изучения (часть 4). Такубо, Укаи (On the polarizations of some amphiboles. On the dielectric constants of minerals and rocks and their applications to the mineralogical and geological studies (Part 4). Takubo Jitutaro, Ukai Yasuo), Japan J. Geol. and Geogr., 1954, **24**, March, 145—159 (англ.)

Изучена связь между энергией активации ΔE и хим. составом и кристаллич. структурой некоторых амфиболов. ΔE определяли из диэлектрич. измерений: измеряли температурную зависимость емкости C и тангенса угла диэлектрич. потерь tg δ при разных частотах; из этих зависимостей, которые имели ярко выраженный релаксационный характер, определялось время релаксации τ и далее ΔE по ф-ле $1/\tau = (kT/h) \times$ $\times \exp(-\Delta E/RT)$. Для различных амфиболов ΔE колеблется от 12,27 до 25,37 *ккал/моль*. Релаксационная поляризация этих минералов обусловлена наличием групп OH; величина ΔE определяется степенью закрепления этих диполей. Группы OH непосредственно связаны с атомами Mg. Поэтому замещение атомов

Mg атомами Fe уменьшает ΔE. Щел. амфиболы, напр. рибекит, у которых большое кол-во Mg замещено на Fe, имеет малую величину ΔE. В. С.

21826. Зонная модель для эффекта Холла, намагниченности и сопротивления магнитных металлов. Пью (Band model for Hall effect, magnetization, and resistivity of magnetic metals. Pugh Emerson M.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 647—654 (англ.)

Число 4s-электронов проводимости на атом в Cu, Ni, Co и их бинарных сплавах, вычисленное в соответствии с обычной зонной моделью на основе измерений намагниченности насыщения M при низких т-рах, приблизительно в 2 раза больше значения, вычисленного на основе измерений коэфф. Холла R. Указанное расхождение устраняется, если предположить, что 4s-электроны образуют 2 зоны с противоположными ориентациями спинов, а следовательно, и с различными подвижностями электронов: как известно, подвижность 4s-электронов, спин которых ориентирован вдоль направления спонтанной намагниченности, значительно выше, чем у 4s-электронов с противоположным спином. С помощью модели четырех зон (двух 4s и двух 3d) удалось удовлетворительно связать измерения M с измерениями R и электросопротивления указанных металлов и сплавов. Ш. К.

21827. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в различных фотопроводниках. Бьюб (Temperature dependence of the width of the band gap in several photoconductors. Bube Richard H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 431—433 (англ.)

Путем исследования спектрального распределения фоточувствительности $\sigma_ф$ определена температурная зависимость ширины запрещенной зоны ΔE в интервале 90—400° К для монокристаллов чистых CdS, CdSe, CdTe и ZnSe, выращенных из газовой фазы или расплава (CdTe) описанными ранее методами (РЖХим, 1955, 28395; 1956, 9171). Определение ΔE основано на том, что большинство фотопроводящих кристаллов дает довольно острый максимум кривой $\sigma_ф$ при длине волны, близко совпадающей с ΔE, определенной из края собственного поглощения. Получены следующие значения ΔE (в *эв*) и длины волны λ (в А) в максимуме $\sigma_ф$: CdS $\Delta E = 2{,}57 - 0{,}00052\,T$, $\lambda = 4807 + 1{,}10\,T$ и $\Delta E = 2{,}59 - 0{,}00052\,T$, $\lambda = 4772 + 1{,}10\,T$; CdSe $\Delta E = 1{,}84 - 0{,}00046\,T$, $\lambda = 6726 + 1{,}84\,T$ и $\Delta E = 1{,}85 - 0{,}00046\,T$, $\lambda = 6661 + 1{,}84\,T$; CdTe $\Delta E = 1{,}52 - 0{,}00036\,T$, $\lambda = 8110 + 2{,}23\,T$; ZnSe $\Delta E = 2{,}80 - 0{,}00072\,T$, $\lambda = 4401 + 1{,}30\,T$. Для CdS и CdSe указаны два значения ΔE и λ, так как тщательное исследование показывает, что максимумы кривой $\sigma_ф$ для этих кристаллов состоят из двух компонентов. У CdS при т-ре $< 218°$ К структура почти не видна, выше 218° К оба компонента хорошо разрешены и разделены промежутком в 35 А (0,017 *эв*). У CdSe оба компонента видны при всех т-рах и разделены промежутком в 65 А (0,015 *эв*); их относительная интенсивность зависит от т-ры. Природа тонкой структуры не выяснена. Ч. М.

21828. Электросопротивление и кристаллическая структура сплавов Au_3Mn и AuMn в интервале температур от —183 до +700°. Джансольдати, Линде (La résistance électrique et la structure cristalline des alliages Au_3Mn et AuMn dans l'intervalle de température —183 a 700°C. Giansoldati A., Linde J. O.), J. phys. et radium., 1955, **16**, № 4, 341—342 (франц.)

Путем измерений электросопротивления R и кристаллич. структуры исследованы фазовые превращения в Au_3Mn и AuMn в интервале т-р от —183 до + 700°. Изломы на кривых температурной зависимости R (в AuMn при 227°; в Au_3Mn при —123°) обусловлены антиферромагнитными превращениями при этих т-рах. Излом и небольшая петля гистерезиса на кривой $R(T)$ для Au_3Mn при 650° отвечают переходу порядок — беспорядок. Ниже 650° кристаллич. решетка Au_3Mn — упорядоченная ромбическая. Кристаллич. решетка AuMn — упорядоченная тетрагональная объемноцентрированная. Ш. К.

21829. Исправление к статье «Эффект Холла и электропроводность селенида свинца». Хирахара, Муракми (Errata. Hirahara Eiji, Murakami Miyuki), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 1, 83 (англ.)

К РЖХим, 1955, 51385.

21830. Теория донорных уровней в кремнии. Кон, Латтингер (Theory of donor levels in silicon. Kohn W., Luttinger J. M.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1721 (англ.)

Вычислены низколежащие возбужденные уровни донорных примесей P, As и Sb в Si. Положение уровней рассчитывалось по шредингеровскому ур-нию эффективных масс и корректировалось с учетом нарушений формализма эффективных масс вблизи донорного атома; влияние колебаний решетки не учитывалось. Ф. П.

21831. Свойства быстродиффундирующих акцепторов в германии. Масен, Бренкман (On the behavior of rapidly diffusing acceptors in germanium. Maesen F. van der, Brenkman J. A.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 5, 229—234 (англ.)

Исследована акцепторная активность Cu и Ni и их диффузия в Ge. Атомы Cu и Ni являются акцепторами и центрами рекомбинации; это показывает, что они замещают атомы Ge. Однако величина коэфф. диффузии $D = 10^{-5}$ *см²/сек* указывает на диффузию по междуузлиям. На этом основании сделан вывод о равновесии между узловыми и междуузельными атомами. Опыты показывают, что D возрастает в направлении от начала в конец диффузионного слоя. Этот результат объяснен тем, что D узловых атомов меньше D междуузельных. А. Х.

21832. Электропроводность твердого *n*-диоксибензола. Пигонь (Przewodnictwo elektryczne *p*-dwuhydroksybenzenu w stanie stałym. Pigoń Krzysztof), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 939—940 (польск.; рез. англ.)

Исследована температурная зависимость проводимости σ твердого *n*-$C_6H_4(OH)_2$ (ромбич. устойчивая модификация желтого цвета). Зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ описывается ур-нием $\sigma = A \exp(-E/2kT)$ и изображается двумя прямыми, пересекающимися при $\sim 130°$, с энергиями активации E 2,2 и 4,2 *эв* соответственно в низко- и высокотемпературной областях. Измерения при нисходящей т-ре обнаруживают термич. гистерезис: высокотемпературная прямая заходит в низкотемпературную область при одновременном изменении цвета из желтого в белый. Сделан вывод, что найденные значения E относятся к различным модификациям $C_6H_4(OH)_2$ (α и γ). Это подтверждается совпадением величины 4,2 *эв* с «оптической энергией активации» 4,0 *эв*, найденной ранее (РЖХим, 1955, 42371) для γ-гидрохинона (белого). Ч. М.

21833. Диэлектрические свойства титанатов, содержащих ионы Sn^{4+}. I. Номура (Dielectric properties of titanates containg Sn^{4+} ions. I. Nomura Shoichiro), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 2, 112—119 (англ.)

С целью исследования роли ионов Y в соединениях со структурой перовскита XYO_3 изучены электрич. и термич. свойства, а также проведен рентгеноструктурный анализ твердых р-ров $Pb(Ti \cdot Sn)O_3$ и $Ba(Ti \cdot Sn)O_3$. В р-рах $Pb(Ti \cdot Sn)O_3$ при конц-ии $Sn^{4+} > 75\%$ существуют две фазы. С увеличением конц-ии $PbSnO_3$ точка Кюри смещается в сторону более низких т-р,

достигая 200° для Pb(20% Ti·80% Sn)O_3. В Ba(Ti·Sn)O_3 также наблюдается довольно резкое уменьшение т-ры Кюри с увеличением содержания Sn^{4+}. $BaTiO_3$ и $BaSnO_3$ дают непрерывный ряд твердых р-ров во всем интервале конц-ий (0—100%). Показано, что замещение ионов Ti ионами Sn изменяет диэлектрич. свойства. При т-рах перехода наблюдаются аномалии уд. теплоемкости и термич. расширения, зависящие от состава. В. С.

21834. Диэлектрические свойства и структура поликристаллов системы ZnO·TiO_2 — 1,5 MgO·TiO_2. Сканави Г. И., Маслов В. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **27**, № 6, 735—741

Исследованы диэлектрич.проницаемость ε, тангенс угла потерь tgδ и температурный коэфф. ε(*K*) образцов, изготовленных спеканием ZnO·TiO_2 — 1,5 MgO·TiO_2. Сняты дебаеграммы диэлектриков исследуемой системы. Все диэлектрики системы ZnO·TiO_2 — 1,5 MgO·TiO_2 обладают структурой типа шпинели. Такую же структуру имеют и компоненты системы ZnO·TiO_2 и 1,5 MgO·TiO_2 в отдельности. ε в широком интервале конц-ий при частичной замене 1,5 MgO·TiO_2 на ZnO·TiO_2 (до 70 —75 вес.% $ZnTiO_3$) практически неизменна и равна 14—16. Это объясняется тем, что электронные поляризуемости ионов Zn и Mg равны, а их радиусы различаются лишь немного. Следовательно, при одинаковой структуре кристаллич. решетки замена ионов Mg^{2+} на ионы Zn^{2+} не должна сильно изменять электронную поляризацию. *K* образцов, не содержащих плавня, положительный и несколько возрастает с увеличением конц-ии ZnO·TiO_2 до 75%. tgδ при изменении конц-ии ZnO·TiO_2 от 0 до 75% практически не изменяется и имеет малое значение [(5—10)·10^{-4}]. При конц-иях ZnO·TiO_2 от 75 до 90% спекание образцов без плавня практически невозможно. Повышенное значение ε титанатов, имеющих структуру шпинели, качественно объясняется куб.плотной упаковкой ионов O^{2-}, электронная поляризация которых высока. Положительный и малый по абс. значению *K* указывает, что в диэлектрич. шпинелях на большую электронную поляризацию накладывается достаточно большая поляризация ионного смещения. При этом эффект благоприятствующего внутреннего поля в отличие от перовскитов не играет главной роли. В. Г.

21835. Слой объемного заряда на поверхности сегнетоэлектрика. Кенциг (Space charge layer near the surface of a ferroelectric. Känzig Werner), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 549—550 (англ.)

На основании литературных данных сделан вывод, что полупроводниковый сегнетоэлектрик или сегнетоэлектрик с несобственной ионной проводимостью имеет поверхностный слой объемного заряда толщиной 10^{-4}—10^{-6} *см*, в котором электрич. поле достигает ~10^4—10^6 *в/см*. Такое большое поле в случае в-в с повышенной поляризацией типа полупроводникового $BaTiO_3$ должно привести к насыщению поляризации и к электрострикционным деформациям в этом слое. Вывод подтверждается результатами рентгеноструктурных и электронографич. исследований. 1. Структура поверхностного слоя толщиной ~100 А ближе к тетрагональной структуре поляризованной решетки, чем к куб. структуре неполяризованной решетки. Расхождения уменьшаются ниже точки Кюри. 2. Электронограммы показывают,что ниже точки Кюри тетрагональная деформация в поверхностном слое больше, чем тетрагональная деформация объема, и что первая не исчезает выше точки Кюри. Наличием слоя объемного заряда автор объясняет отсутствие гистерезиса у образцов $BaTiO_3$, когда к ним впервые прикладывается не слишком высокое, но все же выше коэрцитивного, поле. В более высоких полях этот слой разрушается. Неполупроводниковый сегнетоэлектрик KH_2PO_4 не обнаруживает поляризованного поверхностного слоя. Ч. М.

21836. Средние магнитные восприимчивости окисла CoO и твердых растворов 90 CoO-10NiO и 91,7 CoO-8,3 CuO. Бизетт, Цзай (Susceptibilité magnétique moyenne de l'oxyde cobalteux CoO et des solutions solides 90 CoO — 10 NiO et 91,7 CoO — 8,3 CuO. Bizette Henri, Tsai Belling), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2213—2215 (франц.)

Измерялась магнитная восприимчивость χ образцов CoO и твердых р-ров 90 CoO-10 NiO и 91,7 CoO-8,3 CuO в поле 24 500 *э* и без поля при охлаждении от т-ры, превосходящей т-ру T_λ максимума уд. теплоемкости (РЖХим, 1955, 28446), до 20° K. При измерениях в поле χ постоянна от T_λ до 20° K; в отсутствие поля χ монотонно убывает, оставаясь, однако, более 2/3 χ_λ (χ при T_λ). На основании этого авторы делают вывод, что у CoO и у двух исследованных р-ров имеется по 2 направления антиферромагнитного упорядочения, тогда как у NiO имеется только одно такое направление. Л. С.

21837. Парамагнетизм, наблюдаемый при переходе в сверхпроводящее состояние. Сибуя, Танума (Paramagnetism observed at the superconducting transition. Shibuya Yoshio, Tanuma Seiichi), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 938—939 (англ.)

Баллистическим методом выполнены измерения парамагнитного эффекта в сверхпроводящем Sn, взятом в виде монокристаллич. и поликристаллич. цилиндрич. образцов. Исследован вопрос о гистерезисе парамагнитного эффекта и установлено, что эффект вполне обратим. Для значений миним. тока I_0, необходимого для возникновения парамагнитного эффекта, построена диаграмма в 3-мерном фазовом объеме (*I—H—T*). Полученная на диаграмме прямая выражается двумя ур-ниями $I_0 = \xi\gamma d(T_c - T)$, $H_0 = \xi(T_c - T) - I_g/\gamma d$, где I_g, γ, T_c и ξ — характеристич. константы сверхпроводника (Steiner K., Schoeneck H., Phys. Z , 1943, **44**, 346) (для Sn эти константы имеют значения $I_g = 1,2$ *a*, $\gamma = 0,23$ *а / мм э*, $T_c = 3,73$° K и $\xi = 1,1 \cdot 10^2$ *э/град*), H_0 и *d* — напряженность магнитного поля в *э* и диаметр образца в *мм*. Авторы показывают, что ф-ла $I_0 = I_g + \gamma dH$, полученная ранее (Meissner W. и др., Z. Phys., 1951, **130**, 521), представляет собой выражение проекции полученной ими прямой на плоскость *I — H*. Указано, что существует нижний предел для величины диаметра образца, при котором еще возможно возникновение парамагнитного эффекта. Этот предел можно рассчитать по ф-ле $I_g = \xi\gamma d_0 T_c$. В случае Sn он равен $d_0 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ *мм*. А. П.

21838. Теория антиферромагнетизма. Огути, Обата (A theory of antiferromagnetism. Oguchi Takehiko, Obata Yukio), Progr. Theoret. Phys., 1953, **9**, № 4, 359—369 (англ.)

Модель антиферромагнетика рассматривается в виде совокупности эквивалентных подрешеток *a* и *b*; предполагается, что на каждый узел приходится по одному «антиферромагнитному» электрону. Развиваемая теория является распространением теории ферромагнетизма Френкеля — Гейзенберга на случай антиферромагнитного кристалла. Функция распределения (интеграл состояний) для «скопления» типа *a* и типа *b* такой системы (скоплением авторы называют участок решетки, состоящий из данного атома и атомов, являющихся его ближайшими соседями) выписывается в виде следа матрицы плотности, исходя из гамильтониана, в котором учтено спиновое обменное взаимодействие электронов соседних узлов и взаимодействие

спиновых магнитных моментов электронов с магнитным полем (состоящим из внешнего поля и поля, обусловленного самосогласованным действием прочих электронов). Находятся приближенно собственные значения гамильтониана и тем самым энергетич. спектр. Рассматривается случай простой куб. решетки, для которой находятся выражения для намагниченности подрешеток. Приводятся теор. вычисленные значения антиферромагнитной т-ры Кюри для плоской решетки и для трехмерных простой и объемноцентрированной кубических решеток. Отмечено, что антиферромагнетик при данном значении абс. величины обменного интеграла всегда должен иметь более высокую т-ру Кюри, чем ферромагнетик. Вычислены внутренняя энергия, теплоемкость и ее скачок при антиферромагнитной т-ре Кюри. А. Г.

21839. **Теория антиферромагнетизма. II. Огути** (A theory of antiferromagnetism. II. Oguchi Takehiko), Progr. Theoret. Phys., 1955, **13**, № 2, 148—159 (англ.)

Цель работы — более последовательным путем, чем в предыдущем сообщении (см. предыдущий реф.), выяснить роль ближнего спинового порядка в ферро- и антиферромагнитных кристаллах при высоких т-рах. На основе модели Френкеля — Гейзенберга рассматривается обменное взаимодействие двух (в первом приближении) и трех (во втором приближении) атомов ферромагнетика как между собой, так и с их ближайшими соседями. Операторы спина атомов «окружения» заменяются их статистич. средними значениями $\overline{S}$. В результате этой замены оператор энергии $\hat{H}$ системы оказывается зависящим лишь от спиновых операторов рассматриваемых атомов $\hat{S}_i$. Вычислены собственные значения $\hat{H}$, а с их помощью — статистич. средние $\overline{S}_i$. Требование равенства средних значений спина атома «окружения» и спина рассматриваемого атома приводит к ур-нию для определения температурной зависимости $\overline{S}$. На основе этого ур-ния вычислены т-ры Кюри для ферромагнитных решеток с различными координационными числами. Аналогичным методом решается задача для антиферромагнитного кристалла. В этом случае, кроме обменного взаимодействия, принимается во внимание взаимодействие с внешним магнитным полем. Вычислена восприимчивость в направлениях, параллельном и перпендикулярном полю. Получено выражение для уд. теплоемкости антиферромагнетика вблизи антиферромагнитной т-ры, примененное для объяснения аномалии теплоемкости $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Ш. К.

21840. **Антиферромагнитный резонанс в гидратированном хлориде меди при 32 000 *Мгц*. Герритсен, Оккес, Бёлгер, Гортер** (Antiferromagnetic resonance in hydrated copper chloride at 32000 MHz. Gerritsen H. J., Okkes R., Bölger B., Gorter C. J.), Physica, 1955, **21**, № 8, 629—638 (англ.)

Исследован антиферромагнитный резонанс в монокристалле $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на частоте 32 000 *Мгц* в интервале т-р 1,35—4,3°K. Ниже антиферромагнитной т-ры (~4°K) получено несколько значений резонансных полей, что позволило определить анизотропию обменных подрешеток кристалла и анизотропию магнитной восприимчивости. Исследование проведено по различным направлениям в плоскостях *ab* и *ac* монокристалла. Установлено согласие полученных эксперим. результатов с теорией антиферромагнитного резонанса (Ubbink J., Phys. Rev., 1952, **86**, № 2, 567; Yosida K., Progr. Theoret. Phys., 1952, **7**, 425) и с более ранними данными, определенными на частоте 9400 *Мгц* (Itoh J. и др., Phys. Rev., 1952, **83**, № 2, 852). При т-ре $<2,5$°K обнаружена не объясненная пока структура резонансных линий. Приведены данные по *g*-факторам и полуширинам линий парамагнитного резонанса выше антиферромагнитной т-ры. Н. Н.

21841. **Об интерпретации некоторых данных, полученных с помощью антиферромагнитного резонанса в гидратированном хлориде меди. Герритсен** (On the interpretation of some data obtained with antiferromagnetic resonance in hydrated copper chloride. Gerritsen H. J.), Physica, 1955, **21**, № 8, 639—650 (англ.)

Произведено детальное сравнение экспериментально полученных зависимостей резонансных полей H_a, H_b и H_c для монокристалла $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на частоте 32 000 *Мгц* от т-ры (ниже 4°K) и от ориентации кристалла во внешнем поле с теорией антиферромагнитного резонанса (Ubbink J., Phys. Rev., 1952, **86**, № 2, 567; Yosida K., Progr. Theoret. Phys., 1952, **7**, 425). В пределах точности опыта установлено согласие теории и эксперимента. Более точно определены значения $H_a = 9150$ *э* и $H_c = 6500$ *э* и обсуждена их зависимость от т-ры. Н. Н.

21842. **К квантовой теории ферромагнетизма. Вонсовский С. В., Власов К. Б., Туров Е. А.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 1, 37—50

На основе многоэлектронной квантовомеханич. модели кристалла производится учет магнитного взаимодействия электронов ферромагнетика. Вычислен энергетич. спектр системы для случая низких т-р. Учет членов магнитного взаимодействия в исходном гамильтониане системы приводит к появлению в энергии слагаемых как магнитного квазиклассич. типа, так и членов типа анизотропного (магнитного) обмена. Последние могут иметь существенное значение, напр. при расчете релаксационных явлений в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. Вычислена также энергия системы в приближении энергетич. центров тяжести (случай высоких т-р). Получено выражение для энергии магнитной анизотропии при т-рах, близких к точке Кюри. С. В.

21843. **Зависимость ферромагнитного резонанса ферритов гадолиния при 9000 *Мгц* от температуры. Польве** (Résonance ferromagnétique des ferrites de gadolinium en fonction de la température, à 9000 MHz. Paulevé Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 6, 548—550 (франц.)

На поликристаллич. сферич. образце феррита Gd в области т-р от —200 до +270°C измерялось резонансное поглощение на частоте 9000 *Мгц*. Из температурной зависимости резонансных значений *H* видно, что значения *H* вблизи точки компенсации, 306°K (РЖХим, 1955, 13529) резко уменьшаются. Этот результат объясняется на основе представления о двух подрешетках, содержащих соответственно ионы Fe^{3+} и Gd^{3+} (РЖХим, 1955, 42508). Исходя из кривой намагничивания $Fe_2O_3 \cdot Gd_2O_3$, автор рассчитал намагниченность каждой из подрешеток в зависимости от т-ры для резонансного значения *H*; при этом вблизи 306°K получена взаимная компенсация намагниченностей подрешеток. На основе этого и в предположении, что $g_2 - g_1 = 0,2$ (g_1 и g_2 — *g*-факторы соответственно ионов Fe^{3+} и Gd^{3+}) рассчитана кривая резонансных значений *H* в зависимости от т-ры, находящаяся в согласии с эксперим. кривой. Н. П.

21844. **Об остаточном члене в асимптотическом разложении потенциальной энергии нейтральных ионных решеток. Эмерслебен** (Über das Restglied der Gitterenergieentwicklung neutraler Ionengitter. Emersleben Otto), Math. Nachr., 1953, **9**, № 4, 221—234 (нем.)

См. РЖМат, 1953, 1049.

21845. Исследование анизотропии микротвердости кальцита методом царапания. Боярская Ю. С., Зап Кишиневск. ун-та, 1955, **17**, 151—158

Исследование анизотропии микротвердости кальцита по царапанью на приборе ПМТ-3 четырех граней кальцита $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$, (0001) при нагрузке 5 *г* и скорости 0,08 или 0,01 *см/сек* показало, что на гранях (0001) и особенно $(10\bar{1}1)$ имеет место явление полярной анизотропии вида царапин. На плоскости двойникования $(01\bar{1}2)$ розетки микротвердости, состоящие из четырех неодинаковых лепестков, обнаруживают нерезко выраженную анизотропию микротвердости. На грани $(11\bar{2}0)$ отсутствуют анизотропия вида царапин и полярная анизотропия микротвердости; розетка по своей форме напоминает эллипс. Обнаруженные закономерности на разных гранях кальцита можно объяснить, исходя из расположения плоскостей и направлений двойникования относительно этих граней. М. Л.

21846. Напряжения и деформации на границе двух кристаллов. Мёллер, Брассе (Spannungs- und Verzerrungszustand an der Grenzfläche zweier Kristalle. Möller Hermann, Brasse Friedhelm), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 4, 231—242 (нем.)

Исследован характер неоднородного распределения деформации (проявляющегося в несовпадении рентгенографически определенных средних удлинений с макроскопич. значениями) у растянутых образцов поликристаллич. железа. Дан теоретич. расчет всех компонент тензоров напряжений и деформаций для бикристалла с плоской границей раздела между двумя образующими его произвольно ориентированными кристаллами (принята непрерывность тангенциальных смещений и нормальных напряжений на границе). Путем деформирования до крит. значений деформации и последующей рекристаллизации получены монокристаллы Fe с линейными размерами в несколько *см*; из них изготовлены (вырезаны узкой пилкой и спаяны твердым припоем, толщина шва 0,01—0,02 *мм*) бикристальные образцы с плоской границей раздела и взаимной ориентацией кристаллов, соответствующей максим. упругой анизотропии. С помощью высокочувствительного измерителя удлинений (позволяющего определять удлинение на отрезке 1 *мм*) определялись у односторонне растянутого бикристалла две компоненты тензора деформации в точках, находящихся на разном расстоянии от границы раздела кристаллов, а также упругие константы монокристаллич. Fe. С найденными значениями констант удалось получить согласие расчетных и эксперим. величин компонент напряжений и деформаций. Описано поведение переходного слоя между границей и глубинными слоями кристаллов. Результаты качественно распространены на случай поликристаллич. агрегата. Опыт и теория показывают, что с уменьшением размеров зерна в деформируемом поликристалле достигается приближение к состоянию однородной деформации. Б. П.

21847. Об аналитическом доказательстве теоремы Вульфа в трех измерениях. Бенсон, Паттерсон (Note on an analytical proof of Wulff's theorem in three dimensions. Benson G. C., Patterson D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 670—672 (англ.)

Аналитическое доказательство теоремы Вульфа для равновесной формы двумерного кристалла дано ранее (Burton, Cabrera, Frank, Trans. Roy. Soc. (London), 1951, **A243**, 299; Nielsen J. P., Gartinkel B., Phys. Rev., 1952, **86**, 624). В настоящей статье сделана попытка распространить его на три измерения с выводом выражения для главных радиусов кривизны кристалла. В. Б.

21848. Хальконатронит, новый минерал из Египта. Фрондел, Геттенс (Chalconatronite, a new mineral from Egypt. Frondel Clifford, Gettens Rutherford J.), Science, 1955, **122**, № 3158, 75—76 (англ.)

Минерал $Na_2Cu(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$, названный хальконатронитом (I), найден в виде мелкозернистой зеленовато-синей коррозии на бронзовых египетских памятниках 7 века до н. э., пролежавших долгое время в земле. I обнаружен в ассоциации с купритом и атакамитом. Сингония I, повидимому, моноклинная. Кристаллы — псевдогексагональные пластинки. Кристаллоптич. данные: $n_X = 1{,}483$, $n_Y = 1{,}530$, $n_Z = 1{,}576$ ($Z \perp$ плоскости кристалла, $Y \parallel$ удлинению пластинок, угол $Z \wedge c$ очень мал). Приведены d для пяти рентгеновских диффракц. линий. Твердость минерала ниже, чем у мела; ρ 2,27. Образование минерала объяснено взаимодействием грунтовых вод (с высокой конц-ией щел. карбонатов) со сплавами Cu или с промежуточными продуктами их окисления (малахит, атакамит). У. А.

21849. Сферолитовая структура кристаллических полимеров. Часть 1. Исследования с помощью поляризационного микроскопа. Келлер (The spherulitic structure of crystalline polymers. Part I. Investigations with the polarizing microscope. Keller A.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 291—308 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована под поляризационным микроскопом кристаллизация в виде сферолитов полиэтилентерефталата в пределах 100—250°, полиэтилена от 105° и ниже и полигексаметилена от 215° и ниже. Измерены размеры сферолитов этих в-в. Отмечено увеличение размеров кристаллов при увеличении т-ры их образования. С. Б.

21850. О природе межкристаллитного сочленения в поликристаллических телах. Архаров В. И., Тр. Ин-та физики металлов Уральского фил. АН СССР, 1955, № 16, 7—25

Детально развита гипотеза о строении межкристаллитной переходной зоны (МПЗ) (Hargrews F., Hill R., J. Inst. Metals, 1929, **41**, 257; Классен-Неклюдова М. В., Конторова Т. А., Успехи физ. наук, 1939, **22**, 249). Показано, что в самом общем случае межкристаллитное сочленение характеризуется отсутствием резко выраженной поверхности раздела кристаллитов, многоатомной толщиной переходной зоны и отличием расположения в ней атомов от расположения в правильной кристаллич. решетке. Формирование МПЗ регулируется принципом максим. сохранения когерентности сопрягающихся решеток; наибольшие искажения во взаимном расположении атомов имеют место где-то в средней части МПЗ. Вводится универсальная физ. характеристика применительно к межкристаллитным сочленениям: «избыточная энергия МПЗ» взамен понятия «поверхностная энергия». Рассмотрен эффект внутренней абсорбции растворенных примесей на межкристаллитных сочленениях и связанные с этим эффектом явления (отпускная хрупкость, камневидный излом, увеличение прокаливаемости стали и т. п.). Приведены эксперим. данные по определению толщины МПЗ, а также указано на роль МПЗ при таких процессах, как диффузионные фазовые превращения, рекристаллизация первого рода и собирательная рекристаллизация. Автор рассматривает реферируемую работу как рабочую гипотезу, построение которой необходимо на данном уровне знания МПЗ. А. Л.

21851. Температура кристаллизации минералов Цинвальда (кварца и флюорита). Конта [The crystallization temperature of the minerals of Cinvald (quartz and fluorite). Konta Jiří], Bull. internat. Acad. tchèque sci. Cl. sci. math., natur. et méd., 1953, (1950), **51**, 109—124 (англ.)

Т-ра кристаллизации для дымчатого кварца (I) и флюорита (II) из рудных жил Цинвальда была определена по методу обжига (decrepitation), основанному на наличии в кристалле жидких включений. Описана автоматически регистрирующая аппаратура. Средняя т-ра кристаллизации определена для I 314°, для II 293° с точностью, оцененной ±10°. Рассмотрена последовательность кристаллизации минералов в жиле. В. Г.

21852 Д. О колумбите и танталите. Нильсен (Über Columbit und Tantalit. Nielsen Heimo. Diss. Math.-naturwiss. F. Hamburg, 1953, 262 Bl., Tab., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **В**, № 3, 226 (нем.)

21853 Д. Измерение качества и количества рентгеновских лучей, отраженных различными веществами. Хилле (Messungen über die Quantität und Qualität an verschiedenen Stoffen rückgestreuter Röntgenstrahlungen. Hille Wolfgang. Diss., Med. F. Erlangen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **В**, № 21, 1741 (нем.)

21854 Д. Определение электронной плотности в LiF на основе измерения абсолютных интенсивностей рентгеновских интерференций. Круг (Die Bestimmung der Elektronenverteilung im Lithiumfluorid auf Grund absoluter Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlinterferenzen. Krug Joachim. Diss. Techn. H., Darmstad, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **В**, № 19, 1588 (нем.)

21855 Д. Определение чисел Пуассона для чистых металлов и их изменение в периодической системе. Клаус (Bestimmung der Poisson'schen Zahl reiner Metalle und ihr Gang im Periodischen System. Claus Kurt. Diss. Techn. H., Stuttgart, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **В**, № 15, 1076 (нем.)

21856 Д. Дилатация поликристаллических спрессованных тел. Колер (Die Dilatation polykristalliner Preßkörper. Kohler Kurt. Diss., Naturwiss-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **В**, № 5, 360 (нем.)

21857 Д. Исследование диффузии в твердых телах с помощью радиоактивной серы. Шмидт (Untersuchung zur Diffusion in festen Körpern mit Radio-Schwefel. Schmidt Karl Rudolf. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **В**, № 19, 1582 (нем.)

21858 Д. О систематическом исследовании люминесценции щелочноземельных вольфраматов и молибдатов, активированных ураном. Вейсс (Über systematische Lumineszenzuntersuchungen an uranaktiwierten Erdalkaliwolframaten und molybdaten. Weiß Werner. Diss. Techn. Univ., Berlin, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **В**, № 21, 1772 (нем.)

21859 Д. Электропроводность и термо-э. д. с. сульфида Ni и селенида Cd. Флинт (Die elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft von Nickelsulfid und Kadmiumselenid. Flint Hans Gerhard. Diss. Techn. Univ. Berlin, 1953, 46 Bl., Tab. Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **В**, № 21, 1762 (нем.)

См. также: Рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 21589, 21652, 21920, 21929, 21962, 22023, 22184, 22185, 22192, 22194, 22196, 22202, 22231, 22590, 22669, 24080; 7459Вх. Магнитный резонанс 21721, 21937; 7311Бх. Полиморфизм 21939. Термодинамика кристаллов 21687, 21907—21909, 21918, 23066. Магнитные св-ва кристаллов 21722, 22222. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 21694, 21699, 21703. Рост кристаллов 21944, 21945, 21947. Природа хим. связи в кристаллах 21684, 21936. Приборы и оборудование 22830, 22831. Др. вопр. 21913, 22067, 23077.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

21860. Теория группы ячеек для жидкого состояния. II. Коэн, Де-Бур, Солсберг (A cell-cluster theory for the liquid state. II. Cohen E. G. D., De Boer J., Salsburg Z. W.), Physica, 1955, **21**, № 3, 137—147 (англ.)

Вычисляется комбинаторный множитель конфигурационной части интеграла состояний в теории группы ячеек в жидкости (см. часть I De Boer J., Proc. of the Conf. on theor. phys. in Japan, 1953). В этой теории учитывается не только движение одной молекулы в своей ячейке (теория Леннард-Джонса и Дэвоншайра), но и движение молекул в соседних ячейках и влияние последних на движение молекулы. Выражение для интеграла состояний содержит комбинаторный член. С помощью метода, близкого к методу Кикучи (Kikuchi R., Phys. Rev., 1951, **81**, 988), он вычисляется точно для одномерного случая, а в 2- и 3-мерном случаях приближенно. В качестве примера полученные ф-лы применены к идеальному газу. Для него в одномерном случае энтропия вычисляется полностью, а в 2- и 3-мерном случаях первое приближение учитывает ее значительную часть. Энтропия идеального газа, вычисленная по этой теории, совпадает с точным значением, что не имеет места в теории Леннард-Джонса. С. Ш.

21861. О приложении кинетической теории жидкостей Борна и Грина к проблеме вычисления объемной вязкости. Нетлтон (On the application of the kinetic theory of liquids of Born and Green to the problem of the calculation of the volume viscosity. Nettleton R. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1560 (англ.)

На основе теории Борна и Грина (Born, Green, Proc. Roy. Soc., 1947, **A190**, 455) получена формула: $\eta_0 = (2\lambda m / 3 P a_v k)(3P / T - P a_v - 2\rho k / m) - 5\eta_c / 3$, где η_0 — объемная вязкость, λ — теплопроводность, P — давление, k — постоянная Больцмана, $a_v = 1/P \times (\partial P/\partial T)_v$, T — абс. т-ра, m — масса молекулы, ρ — массовая плотность и η_c — доля сдвиговой вязкости, обусловленная столкновениями. В. Ц.

21862. Гидродинамические коэффициенты трения и диффузии в идеальных жидкостях. 1. Вклад, обусловленный столкновениями. Коллинс, Раффел (Hydrodynamic frictional and diffusion coefficients in idealized liquids. I. The collisional contribution. Collins F. C., Raffel H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1454—1460 (англ.)

Предложенный в предыдущей работе (РЖХим, 1956, 295) приближенный метод оценки доли, обусловленной столкновениями в явлениях переноса применен к расчету такой доли в коэфф. трения и диффузии. В частном случае, когда диффундирующие молекулы велики по сравнению с остальными, вычисления хорошо согласуются с ур-ниями Стокса и Ланжевена (Langevin P. Compt. rend., 1908, **146**, 530; Chandrasekhar S., Revs Mod. Phys, 1943, **15**, 1), а при малых диффундирующих молекулах рассчитанное значение коэфф. трения зависит от их скоростей. Величина коэфф. диффузии, вычисленная с использованием молекулярных параметров, полученных из данных по скорости звука, приблизительно в три раза превосходит эксперим. значение. В случае самодиффузии ур-ние Стокса — Эйнштейна хорошо удовлетворяется. В. Ц.

21863. Структура жидкого гелия. Мацо, Кирквуд (The structure of liquid helium. Mazo Robert M., Kirkwood John G.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1955, **41**, № 4, 204—209 (англ.)

Рассмотрена проблема аномально большого уд. объ-

ема жидкого гелия. Этот эффект связан с высокой «нулевой энергией» атомов. Выведено ур-ние состояния, характеризуемое наличием в нем заменяющего т-ру параметра τ, или «нулевой т-ры». Для классич. жидкостей $\tau = T$—термодинамич. т-ре, однако для квантовых жидкостей $\tau > T$ ввиду большой нулевой кинетич. энергии. Показано, как можно получить из ур-ния состояния τ, как функцию T и плотности, используя эксперим. значения молярного объема. При $T = 1{,}4°$ К τ оказывается 12,8° и практически не зависит от T ниже λ-точки. Тот же результат (13°) получается из эксперим. значений энергии испарения. Используя значение $\tau = 12{,}8°$ К, авторы рассчитали радиальную функцию распределения $g(R)$ для жидкого He^4 при $T = 1{,}4°$ под давлением его пара. Результат этого расчета представлен таблицей и графиком. Найденные значения $g(R)$ подставляются в ур-ние углового распределения интенсивности рентгеновского рассеяния; получено хорошее согласие с опытными данными РЖХим, 1956, 18927.

21864. Сверхтекучесть в жидком He^3. Баккингем (Superfluidity in liquid He^3. Buckingham M. J.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1855—1856 (англ.)

He^3 рассматривается как квантовая жидкость, подчиняющаяся статистике Ферми — Дирака и представляющая собой систему двойных ячеек. Спектр возбужденных состояний таких ячеек соответствует связанному вращению спаренных атомов. Связанность вращения спаренных атомов в ячейках количественно может изменяться в широком интервале значений (от 0 до ∞), поэтому энергетич. щель между основным и первым возбужденным состояниями может быть как угодно мала, так что частицы Ферми — Дирака могут занимать и четные, и нечетные уровни. В противоположность жидкости бозонов, частицы которой занимают только четные уровни, что приводит к сверхтекучести He^4, жидкость частиц Ферми не может удовлетворить условиям, необходимым для появления сверхтекучести. Это противоречит высказанным ранее предположениям. См. также РЖХим, 1956, 18671. Н. В.

21865. Теплота и энтропия смешения He^3 и He^4 на основе двужидкостной теории He^4. Райс (Heat and entropy of mixing of He^3 and He^4 on the basis of the two-fluid theory of He^4. Rice O. K.), Phys. Rev. 1954, **96**, № 6, 1464—1465 (англ.)

Данные опыта (РЖХим, 1955, 20752) и предположение о том, что атомы He^3 растворены лишь в нормальной части жидкости (РЖХим, 1956, 3375), использованы в рамках двужидкостной теории He^4 для расчета теплоты и энтропии смешения He^3 и He^4. Считается, что теплота смешения образуется при растворении атомов He^3 за счет изменения соотношения между нормальной и сверхтекучей частями, связанного с появлением осмотич. эффектов, и что присутствие атомов He^3 не отражается на теплоте образования нормальной части. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с опытом. Показано, что теория приводит к условию внутреннего равновесия между нормальной и сверхтекучей частями. В. Ц.

21866. Кинетическая теория жидкого гелия. Клеменс (Kinetic theory of liquid helium. Klemens P. G.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 1181—1182 (англ.)

На основе двужидкостной модели описываются неравновесные процессы в He II. Движущийся He II представлен как газ бозе-частиц. Частицы, находящиеся на высоких энергетич. уровнях, обмениваются импульсом со стенкой. Частицы, находящиеся на низких энергетич. уровнях, обмениваются импульсом лишь с первыми частицами с большим временем релаксации. Таким образом, возможно представление жидкости как системы, состоящей из двух компонент, имеющих собственные скорости и слабо взаимодействующих между собой. Граница между этими двумя компонентами размыта, но это несущественно, так как сверхтекучестью обладает только одна из них. Найдено время релаксации τ взаимодействия двух компонент $\tau \sim 3(|\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_n|)^{-3}$ сек., где $\mathbf{v}_n$ и $\mathbf{v}_s$ — соответственно скорости нормальной и сверхтекучей компонент. Сравнение этого τ с эксперим. данными, полученными исследованиями течения по широким трубкам и крутильных колебаний, показывает преимущества этой ф-лы перед другой (Gorter C. J., Mellink J. H., Physica, 1949, 15, 285). Теория объясняет неудачу поисков аномального динамич. поведения жидкого He II при равномерном вращении (Osborne D. V. Proc. Roy. Soc. (London) 1950, **A63**, 909). Теория непригодна для узких капилляров. Н. В.

21867. Дополнение к теореме Максвелла о вязкоупругих веществах. Пример скручивания с нестационарным изменением напряжения. Торре (Ergänzungen zum Maxwellschen Ansatz für elastisch-zähe Stoffe. Verdrehung mit instationärer Spannungsänderung als Beispiel. Torre C.), Kolloid-Z., 1954, **138**, № 1, 11—18 (нем.)

21868. Вычисление истинных дипольных моментов из растворов в полярных растворителях. Баккингем (The calculation of true dipole moments from solutions in polar solvents. Buckingham A. D.), Austral. J. Chem., 1953, **6**, № 4, 323—331 (англ.)

Развитая ранее (РЖФиз, 1954, 13239) теория применена для определения дипольных моментов (ДМ) в-в по данным для р-ров в полярных р-рителях. Для вычисления ориентационной поляризации растворенного в-ва P_2^0 выведена ф-ла:

$$P_2^0 = \frac{1}{x_2}\left[\frac{\varepsilon + (n_2^2 - \varepsilon) A_2}{1 + (n_2^2 - 1) A_2}\right]^2 \times$$

$$\times \left\{\frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon(2\varepsilon + n^2)} \frac{\Sigma x_i M_i}{d} - x_1 P_1^0 \left[\frac{1 + (n_1^2 - 1) A_1}{\varepsilon + (n_1^2 - \varepsilon) A_1}\right]^2\right\}$$

(индекс 1 относится к р-рителю, 2 — к растворенному в-ву, x — молярная доля). Предполагается, что молекула представляет собой эллипсоид с постоянным ДМ вдоль одной из осей, окруженный непрерывной средой с диэлектрич. проницаемостью (ДП) ε. A — фактор формы эллипсоида. Величины n^2 и P_1^0 вычисляются по ф-лам: $n^2 = n_1^2 + x_2(n_2^2 - n_1^2)$ и $P_1^0 = P^0_{жидк} + x_2(\delta P_1^0 / \delta x_2)$. Допускается, что величина $\delta P_1^0 / \delta x_2$ зависит только от конц-ии и не зависит от природы растворенного в-ва. Точность будет наибольшей, когда растворенное в-во высокополярно, а ДП р-ра мала. Метод применен для вычисления ДМ $C_6H_5NO_2$, C_6H_5Cl и CH_3Cl, растворенных попарно друг в друге, и пиридина, глицина и β-аланина, растворенных в воде. В первом случае получено удовлетворительное совпадение с ДМ, определенным из бензольных р-ров, во втором случае — с ДМ, вычисленным из геометрич. соображений. Теория может быть использована для определения ДМ высокополярных в-в, растворимых только в р-рителях с большой ДП, напр. протеинов в воде. В. Р.

21869. Диэлектрическая постоянная полярных жидкостей при полях высокой напряженности. Бут (Dielectric constant of polar liquids at high field strengths. Booth F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 453—457 (англ.)

Дальнейшее развитие теорий Онзагера и Кирквуда, начатое автором (J. Chem. Phys., 1951, **19**, 391, 1327, 1615) (a). Местное поле $F = R + G$ исследуется в слу-

чае, когда диэлектрич. проницаемость ε зависит от приложенного внешнего поля E. В основу выкладок положены следующие предположения. 1). Зависимость ε от E дается выражением $\varepsilon = \Sigma_{r=0}^{\infty} \alpha_r E^{2r}$ (1), где коэфф α_r не зависят от E, а определяются структурой среды. На основании (а) показано, что ε можно представить в виде (1), если $E < 1{,}1 \cdot 10^7$ *в/см* при 25° 2). Эффект диэлектрич. насыщения реактивного поля R может быть игнорирован; показано, что в этом случае при насыщении значительно усиливается поле полости G: в примере воды эффект равносилен усилению внешнего поля примерно на 10%, что видно из сравнения первых трех коэфф. α_r с соответствующими коэфф., полученными в (а). Получено упрощенное выражение для среднего косинуса угла θ_0 между осью пробной молекулы и направлением внешнего поля E в предположении $n^2 \ll \alpha_0$, приводящем, как показано, к незначительным ошибкам. Найдены первые три коэфф. α_r. Предлагается ф-ла $\varepsilon = n^2 + [4\pi N_0 \mu_v (n^2 + 2) / 3{,}3 E] L [0{,}55 (n^2 + 2) \mu_v E / kT]$, где N_0 — число молекул в единице объема, μ_v — внешний момент, L — функция Ланжевена. Исследуется изменение реактивного поля R под влиянием насыщения. При отсутствии внешнего поля пренебрежение эффектом насыщения дает несущественную ошибку; при наличии внешнего поля ошибка в определении ε при игнорировании насыщения реактивного поля невелика. М. Л.

21870. Межмолекулярные потенциалы для некоторых простых неполярных молекул. Мейсон, Райс (The intermolecular potentials for some simple nonpolar molecules. Mason Edward A., Rice William E.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 5, 843—851 (англ.)

Для определения параметров ε, α и r_m потенциала межмолекулярного взаимодействия $\varphi(r) = [\varepsilon/(1 - 6/\alpha)] \{(6/\alpha) \exp[\alpha(1 - r/r_m)] - (r_m/r)^6\}$ для Ne, Ar, Kr, Xe, CH_4, N_2, CO, O_2, и CO_2 использованы эксперим. данные о свойствах кристаллов, вторых вириальных коэфф. и вязкости этих в-в. Для газов со сферич. молекулами эти значения правильно описывают также другие явления переноса (коэфф. теплопроводности и самодиффузии). В случае газов с заметно несферич. молекулами для описания разных свойств требуются разные наборы параметров, что указывает на неправильность предположения обычных теорий газов о центральном характере межмолекулярных сил и упругом характере межмолекулярных столкновений. В. У.

21871. Молекулярные потенциалы гелия и водорода. Мейсон, Райс (The intermolecular potentials of helium and hydrogen. Mason Edward A., Rice William E.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 3, 522—535 (англ.)

Определяются параметры межмолекулярного потенциала $\varphi(r) = [\varepsilon/(1 - 6/\alpha)] \{(6/\alpha) \exp[\alpha(1 - r/r_m)] - (r_m/r)^6\}$ (1), E — абс. значение минимума потенциальной энергии, r_m — расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии и α — степень крутизны потенциала отталкивания из сравнения эксперим. значений второго вириального коэфф. и коэфф. вязкости для гелия и водорода с расчетными значениями, полученными для данного потенциала в работах (РЖХим, 1955, 3409; 1956, 15473). Сравнение производится в области не слишком низких т-р, где квантовой поправкой для коэфф. вязкости можно пренебречь ($T \geqslant 200°$ K); для второго вириального коэфф. берется полуклассич. ф-ла с учетом первой квантовой поправки ($T \geqslant 60°$ K). Получаются следующие значения параметров: для гелия $\alpha = 12{,}4$; $r_m = 3{,}135$ A, $\varepsilon/k = 9{,}16°$ K; для водорода $\alpha = 14{,}0$, $r_m = 3{,}337$ A, $\varepsilon/k = 37{,}3°$K, где k — постоянная Больцмана. Эксперим. значения второго вириального коэфф., коэфф. теплопроводности, коэфф. вязкости, коэфф. термодиффузии и коэфф. самодиффузии гелия и водорода сопоставляются с теоретич. значениями, рассчитанными для потенциала (1) с вышеуказанными значениями параметров в широкой температурной области. Показано вполне удовлетворительное согласие теории с опытом, в некоторых случаях лучшее, чем для потенциала Леннард-Джонса. Исходя из взаимодействия между одинаковыми молекулами при помощи комбинационных правил выводятся значения параметров потенциала взаимодействия между разными молекулами в смеси гелия с водородом. Расчетные значения второго вириального коэфф. и других кинетич. свойств такой смеси совпадают с опытом. Э. Ф.

21872. О теории молекулярной поляризации в газах. I. Влияние молекулярных взаимодействий на поляризуемость сферических неполярных молекул. Янзен, Мазур (On the theory of molecular polarization in gases. I. Effect of molecular interactions on the polarizability of spherical nonpolar molecules. Jansen L., Mazur P.), Physica, 1955, 21, № 3, 193—207 (англ.)

Проводится квантовомеханич. расчет влияния межмолекулярных взаимодействий на поляризуемость молекул для случая сферич. неполярных молекул. Тензор поляризуемости α_i молекулы i в системе N взаимодействующих идентичных молекул дается выражением $\langle \mathbf{p}_i \rangle = \alpha_i (\mathbf{E}_0 - \Sigma_{k \neq i} T_{ik} \langle \mathbf{p}_k \rangle)$, где $\langle \mathbf{p}_i \rangle$ — квантовомеханич. средний дипольный момент молекулы i, индуцированный внешним статич. полем E_0 и полем $-\Sigma_{k \neq i} T_{ik} \langle \mathbf{p}_k \rangle$ индуцированных дипольных моментов $\mathbf{p}_k$ других молекул k, $T_{ik} = \nabla_i \nabla_k (1/r_{ik})$ — тензор, характеризующий диполь-дипольное взаимодействие. Принимается, что система N взаимодействующих молекул в поле E_0 находится в основном состоянии, характеризуемом собственной функцией ψ_0 общего гамильтониана системы H. Возмущенная волновая функция $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \ldots$, где в скобках — порядок приближения и соответственно

$$\langle \mathbf{p}_i \rangle = \langle \mathbf{p}_i \rangle^{(0)} + \langle \mathbf{p}_i \rangle^{(1)} + \langle \mathbf{p}_i \rangle^{(2)} + \ldots, \text{где } \langle \mathbf{p}_i \rangle = \int \psi_0^* \mathbf{p}_i \psi_0 \, d\tau.$$

Соответственно найдены выражения для $\alpha_i^{(0)}, \alpha_i^{(1)}, \alpha_i^{(2)}$ и т. д., из которых следует, что для сферич. неполярных молекул индуцированное дипольное взаимодействие вызывает изменение поляризуемости, начиная с третьего приближения. Выражения для $\langle \mathbf{p}_i \rangle$ получены в виде рядов по степеням $\alpha_0 T$, быстро сходящихся для не слишком высоких плотностей. $\langle \mathbf{p}_i \rangle^{(1)} = \alpha_0 E_0$; $\langle \mathbf{p}_i \rangle^{(2)} =$

$$= -\alpha_0^2 \Sigma_{k \neq i} T_{ik} E_0; \quad \langle \mathbf{p}_i \rangle^{(3)} = +\alpha_0^3 \Sigma_{k \neq i} \Sigma_{j \neq k} T_{ik} T_{kj} \mathbf{E}_0 +$$

$$+ (C_1 + 1) \alpha_0^3 \Sigma_{k \neq i} T_{ik} T_{ki} \mathbf{E}_0 + C_2 \alpha_0^3 \Sigma_{k \neq i} (T_{ik} : T_{ki}) \mathbf{E}_0,$$

где $C_1 = +7/8$; $C_2 = +23/64$ для атомов H; $C_1 = +39/64$; $C_2 = +29/128$ для атомов He. Для случая системы изотропных гармонич. осцилляторов, взаимодействующих посредством индуцированных дипольных сил, α остается неизменной для любого порядка приближения. Для атомов водорода и гелия α возрастает, благодаря взаимодействию между парами атомов, с уменьшением расстояний между молекулами. Это приводит к отклонению от выражения Клаузиуса — Мосотти. А. З.

21873. Второй вириальный коэффициент для эллипсоидов с содержащимися в них диполями. Маккенфасс, Кертисс, Берд (Second virial coefficient for ellipsoids with imbedded dipoles. Muckenfuss Charles, Curtiss C. F.,

Bird R. B.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1542—1543 (англ.)

Рассчитан второй вириальный коэфф. для молекул, считаемых эллипсоидами с содержащимися внутри них диполями. Результаты представлены ф-лами и графически. В. Ц.

21874. **К вопросу о явлениях переноса в газах при высоких плотностях. Михелс, Кокс, Ботзен, Фридман** (Contribution to the study of transport phenomena in gases at higt densities. Michels A., Cox J. A. M., Botzen A., Friedman Abraham S.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 7, 843—845 (англ.)

Указывается на невозможность на основе теории Чепмена и Энскога (Chapman S., Cowling F. G. The mathematical theory of non-uniform gases, Cambrige university press, New York, 1953) описать недавние наблюдения над газами при высоких плотностях (РЖХим, 1954, 47801, 1955, 197). Обсуждаются возможные видоизменения теории с целью учета дополнительных факторов, появляющихся при высоких плотностях. В. Ц.

12875. **Коэффициенты диффузии и закон молекулярного взаимодействия. Мадан** (Diffusion coefficients and law of molecular interaction. Madan M. P.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 1, 11—29 (англ.)

Подробное изложение результатов, опубликованных ранее (РЖХим, 1956, 6292). В. Ц.

21876. **Термодиффузия газовых смесей и определение силовых постоянных. Саксена** (Thermal diffusion of gas mixtures and determination of force constants. Saxena S. C.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 3, 131—140 (англ.)

Силовые постоянные потенциала Леннард-Джонса $E_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}[(r_{ij}/r)^{12} - (r_{ij}/r)^6]$ рассчитаны на основе наблюдаемого изменения термодиффузии с т-рой. Значения силовых постоянных совместно с данными по вязкости или взаимной диффузии использованы для вычисления постоянных r_{12}. Приведены значения ε_{12} и r_{12} для смесей H_2-N_2, H_2-O_2, H_2-Ar, H_2-CO, He-Ar, Ne-Ar, Ne-Kr, Ne-Xe и Ar-Xe. Вычисленный термодиффузионный фактор для различных смесей находится в удовлетворительном согласии с наблюдаемым. В. Ц.

21877. **О вязкости орто- и пара-водорода. Фальк, Манн** (Zum Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Wasserstoff. Falk G., Mann A.), Z. Phys., 1955, **142**, № 3, 277—296 (нем.)

Согласно измерениям (Becker E. W., Stehl O., Z. Phys., 1952, **133**, 615), при низких т-рах у водорода наблюдается зависимость вязкости от соотношения между кол-вами орто- и пара-модификаций, не согласующаяся с расчетами (Halpern O., Gwathmey E., Phys. Rev., 1937, **52**, 944). Показано, что расхождение не может быть объяснено только с учетом обменного взаимодействия. При доказательстве использованы результаты другой работы одного из авторов (РЖХим, 1956, 18406). В. Ц.

21878. **Вычисление скорости звука в газах и жидкостях с помощью нового уравнения состояния. Химпан** (Die Berechnung der Schallgeschwindigkeit in Gasen und Flüssigkeiten mittels einer neuen thermischen Zustandsgleichung. Himpan Joseph), Z. Phys., 1955, **141**, № 5, 566—570 (нем.)

С помощью ур-ния состояния $[p + a/(V - b) \times (TV - c)][V - d] = RT$, в котором p — давление, V — мол. объем, T — абс. т-ра, R — газовая постоянная и a, b, c, d — константы, характерные для данного в-ва, получено выражение для скорости звука v. Рассчитаны значения v для CO_2 при т-рах 298,71; 304,16 и 321,26° К. Согласие между вычисленными и наблюдаемыми величинами v удовлетворительное, за исключением крит. области. Обсуждаются преимущества и недостатки некоторых конкретных форм ур-ния состояния. Б. К.

21879. **Рентгенографическое исследование структуры жидкого олова. Цветков В. П.**, Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1955, № 5, ч. 2, 82—84

С целью получения нового эксперим. материала для теории жидкого состояния проведено исследование структуры жидкого Sn. Применялась методика рентгеносъемки плоской поверхности жидкости способом, несколько отличающимся от ранее описанного (Данилова А. И. и др., Сб. трудов Ин-та металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ, № 3 Металлургиздат, 1952). Получены снимки с жидкого Sn при 270, 340, 430 и 470°, в излучении Cu-K_α. По результатам микрофотометрирования снимков найдены кривые атомного распределения. Установлено наличие на кривых интенсивности 4 максимумов при $\sin\theta/\lambda$ 0,1737; 0,2331; 0,3398; 0,4098. Второй из указанных максимумов автор считает побочным. Основные максимумы на кривой атомного распределения соответствуют расстояниям 3,15, 4,4 и 6,6 Å. Площадь под первым максимумом равна 9,5 при 270° и 8,6 при 470°. Г. Г.

21880. **Новый термометрический метод определения поглощения звука в жидкостях. Партхасаратхи, Панчоли, Типнис** (A new thermal method for sound absorption in liquids. Parthasarathy S., Pancholy M., Tipnis C. B.), Nature, 1955, **176**, № 4482, 611 (англ.)

Термометрическим методом (РЖХим, 1954, 12466, 23191) определены коэфф. поглощения α ультразвука частотой $\nu \sim 5$ *Мгц* в 4 органич. жидкостях при 28°. Найдено в согласии с другими методами $(\alpha/\nu^2) \times 10^{17}$ $см^{-1}$ $сек^2$ в бензоле 816, *м*-ксилоле 89, *н*-пропиловом спирте 84, *н*-пропилацетате 138. Б. К.

21881. **Плотности расплавленных гидроокисей натрия и рубидия. Богарт** (Densities of molten sodium and rubidium hydroxides. Bogart Donald), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1168—1169 (англ.)

Методом гидростатич. взвешивания определены плотности ρ (*г/см*) расплавленных NaOH и RbOH. Для NaOH измерения в интервале 690—920° согласуются с полученными ранее (Arndt K. Ploetr G. C. phys. Chem., 1926, **121**, 439; Nishibayashi M., Wright Air Development Center Techn. Report. 1953, Nov., 53—308). Для NaOH $\rho = 1{,}94 - 0{,}00047\,t$ (t в °C). Для RbOH (содержавшего воду) в температурном интервале 250—500° при первичном нагревании наблюдается нарушение линейного хода $\rho = f(t)$ в результате выделения воды. После дегидратации $\rho = 3{,}11 - 0{,}00078\,t$ $(400° \leqslant t \leqslant 650°)$. На основании кривой охлаждения уточнена т-ра плавления обезвоженной RbOH, равная 383°. Т. Ш.

21882. **Неучастие He^6 в сверхтекучести He^4. Гатман, Арнолд** (The nonparticipation of He^6 in the superfluidity of He^4. Guttman Lester, Arnold James R.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 3, 547—551 (англ.)

Экспериментально исследовался вопрос об участии примеси изотопа He^6 в сверхтекучем движении. He^6 — тяжелый радиоактивный изотоп, подверженный β-распаду с периодом полураспада 0,82 сек. He^6, полученный из р-ции на быстрых нейтронах Be^9 (n, α) He^6, увлекался потоком обычного газообразного гелия в криостат, где He^4 с небольшой примесью He^6 конденсировался и проходил через микрощель. Микрощель образовывалась в зазорах между медными дисками, полированными до $\lambda/4$ видимого света (0,1—0,2 μ). Скорость образования He^6 контролировалась счетчиком, находящимся между «генератором He^6»

и криостатом. После криостата поток газа проходил через кольцевое пространство второго счетчика, отмечающего распад атомов He^6, прошедших через микрощель, и затем попадал в расходомер газа. Измерения проводились в интервале т-р от 1,98 до 1,89° К. Установлено, что отношение наблюдаемой скорости счета второго счетчика к рассчитанной из предположения, что примесь He^6 проходит с сверхтекучим потоком через микрощель, составляет $0{,}04 \pm 0{,}07$, т. е. примесь He^6 не участвует в сверхтекучем движении. Этот результат хорошо согласуется с предсказанием теории о неучастии в сверхтекучести He^6, как и любой другой растворенной примеси (Ландау Л. Ю., Померанчук И. Я., Докл. АН СССР, 1948, **52**, 669—670). Приведена таблица результатов измерений и расчетов. И. Х.

21883. Затухание второго звука выше 1°К. Аткинс, Харт (The attenuation of second sound above 1°K. Atkins K. R., Hart K. H.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 1, 204—205 (англ.)

Измерено затухание второго звука в жидком Не при частотах 10, 20 и 30 *кгц* в температурной области от 1,1 до 2,1°К. Затухание заметно убывает при уменьшении погружения передатчика колебаний, что может быть связано с образованием ударной волны или с силой внутреннего трения между нормальной и сверхтекучей компонентами; однако экстраполяция затухания к нулевому погружению дает конечное значение α_0. Температурный ход α_0 (при $\nu = 20$ *кгц*) согласуется с предложенным ранее (Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, **23**, 34) механизмом, подобным обычной теплопроводности, но не с механизмом, связанным с вязкостью нормальной компоненты. Найдено, что при малых амплитудах затухание примерно пропорционально квадрату частоты. В. У.

21884. Самодиффузия четыреххлористого углерода. Изобары и изохоры. Уотс, Олдер, Гильдебранд (Self-diffusion of carbon tetrachloride, isobars and isochores. Watts H., Alder B. J., Hildebrand J. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 659—661 (англ.)

Диффузионной ячейкой служил точно калиброванный капилляр длиной ~4 *см* и объемом ~0,02 *см*^{3}. Он заполнялся CCl_4, содержащим радиоактивный Cl^{36} и дающим 1100 счетов в минуту. Ячейка помещалась в литровый сосуд неактивного CCl_4, диффузия продолжалась в течение приблизительно 3 дней при термостатировании ($\pm 0{,}01°$), после чего определялась активность остатка. Приведена ф-ла для вычисления коэфф. диффузии, описано приготовление активного CCl_4 из активного KCl и вакуумная установка для счета активности. Коэфф. диффузии получены при 1 и 200 *атм* в интервале т-р 25—50°. Энергия активации при постоянном объеме равна 3300 *кал/моль*. Изобары самодиффузии CCl_4 даются равенствами: при 1 *атм* $D = 325 \times \exp(-1662/T)$ и при 200 *атм* $D = 264 \exp(-1662/T)$, где D в *см*^{2}/*день*. Изохоры подсчитаны из ранее имевшихся данных (Heldebrand J. H., Carter J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 3592), в настоящее время подтвержденных для высоких давлений (РЖХим, 1956, 21887). Энергия активации при постоянном объеме равна 1070 *кал/моль*. Энергии активации CCl_4 те же, что и ранее найденные авторами для J_2. Отношение коэфф. диффузии CCl_4 и J_2 в CCl_4 равно 0,96. Так как энергии активации одинаковы, разницу в коэфф. диффузии можно приписать разной вероятности преодоления барьера. Предполагая далее, что эта вероятность пропорциональна скоростям и обратно пропорциональна поперечным сечениям молекул, авторы вычислили отношение коэфф. диффузии, оказавшееся равным 0,92, что вполне согласуется с опытом. Температурный коэфф. диффузии, при постоянном объеме в случае CCl_4 и J_2 соответствует увеличению кинетич. энергии. Отношение $D\eta/T$, где η — вязкость, постоянно в изученных пределах с точностью 7%. Полученные результаты сопоставляются с различными теориями механизма диффузии. А. П.

21885. Измерения главных диэлектрических констант магнитноупорядоченных кристаллическо-жидких фаз. Майер, Барт, Виль (Messungen der Hauptdielektrizitätskonstanten magnetisch geordneter kristallin-flüssiger Phasen. Maier W., Barth G., Wiehl H. E.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 9, 674—680 (нем.)

Измерена диэлектрич. проницаемость 4,4'-ди-*n*-метоксиазоксибензола (I) и 4,4'-ди-*n*-*н*-пентоксиазоксибензола (II) в однородном магнитном поле, направленном параллельно ($H \parallel E$, индекс 1) и перпендикулярно ($H \perp E$, индекс 2) к полю конденсатора, в области т-р, включающих кристаллическо-жидкие фазы, от точки плавления до точки перехода в полностью прозрачное состояние (для I 116,5 и 134,5°, II 79 и 121,5°). При напряженности магнитного поля $H > 1000$ *гс* разность диэлектрич. проницаемостей становится постоянной, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, не зависящей от H. Измерение температурной зависимости диэлектрич. анизотропии $\Delta\varepsilon$ у II показывает, что в области кристаллическо-жидкого состояния величина $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ с ростом т-ры прямолинейно падает и при переходе через точку изотропии $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 = \varepsilon_{из}$. Найденная температурная зависимость диэлектрич. проницаемости для I $\Delta\varepsilon_2/\Delta t = -0{,}0085$; $\Delta\varepsilon_1/\Delta t = -0{,}0018$; $\Delta\varepsilon_{из}/\Delta t = -0{,}012$ и для II соответственно $-0{,}007$, $+0{,}0011$, $-0{,}007$. Рассмотрение температурной зависимости молярной восприимчивости $\sigma = [(\varepsilon - 1)/4\pi]\, M/\rho$, где M — мол. вес, ρ — плотность, показывает, что σ_2 с ростом т-ры уменьшается (как у полярных жидкостей), а σ_1 — увеличивается (как у твердых в-в). А. З.

21886. Рассеяние света. III. Определение константы Рэлея в жидкостных стандартах. Седлачек (Light scattering. III. Determination of the Rayleigh constants of liquid standards. Sedlaček B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 2, 202—209 (англ.; резюме. русс.)

См. РЖХим, 1955, 33992.

21887. *P—V—T*-соотношения для жидкого четыреххлористого углерода и *н*-перфторогептана и проверка уравнения Клаузиуса—Мосотти. Олдер, Хейкок, Гильдебранд, Уотс (PVT relations of liquid carbon tetrachloride and *n*-perfluoroheptane and a test of the Clausius—Mosotti. Alder B. J., Haycock E. W., Hildebrand J. H., Watts H.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 6, 1060—1061 (англ.)

Проведены измерения изохор для жидкого CCl_4 и *н*-C_7F_{16} в интервале т-р 19—45° и давл. до 170 *атм*. Конструкция установки и метод измерений описаны ранее (РЖХим, 1955, 269). Для быстрого установления теплового равновесия между измерительной кюветой и стальной бомбой, в которую она погружена, отношение поверхности кюветы к ее объему сделано как можно большим и в бомбу вместо N_2 накачан He_2. Бомба помещалась в термостат (точность поддержания т-ры ~0,3°). Описан способ очистки в-в. Т-ра кипения CCl_4 76,8° при 764,3 *мм* рт. ст. и для *н*-$C_7F_{16} = 82{,}0°$ при 763 *мм* рт. ст. Из полученных данных вычислены значения $(\partial P/\partial T)_v$ с учетом изменения V кюветы от P (Westwater, Frantz, Hildebrand, Phys. Rev., 1928, **31**, 35). Получено, что P линейно зависит от T в широком интервале давлений, т. е. $(\partial C_v/\partial V) = 0$, что указывает на независимость C_v от размеров молекулярной ячейки. Показано хорошее постоянство константы Ван-дер-Ваальса a, вычисляемой по ур-нию: $a = V^2[T(\partial P/\partial T)_v - P]$.

Для CCl_4 значение *a* совпадает с ранее полученными. Вычислена изотермич. сжимаемость *н*-C_7F_{16} на основе ранее полученного выражения для зависимости плотности этого в-ва от т-ры (Oliver Blumkin, Cunnigham, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5722). Для *н*-C_7F_{16} проведены измерения диэлектрич. константы при $T = 16{,}0$ и 38,4° для давл. до 115 *атм* по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 23103). Получено хорошее согласие с ф-лой Клаузиуса—Мосотти, дающей для молярной поляризации постоянную величину $49{,}1 \pm 0{,}1$ *см/моль*. А. С.

21888. **Интерферометрические измерения длины волны в инфракрасной области спектра методом точных порядков. Точное измерение коэффициента преломления воздуха при 1,65 μ. Ранк, Шалл, Беннетт, Уиггинс** (Interferometric wavelength measurement in the infrared by the method of exact orders. Precision measurement of the index of refraction of air at 1.65 μ. Rank D. H., Shull E. R., Bennett Jean M., Wiggins T. A.), J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, № 11, 952—956 (англ.)

Методом, разработанным ранее (РЖХим, 1954, 12402, 14181), измерен коэфф. преломления сухого воздуха, очищенного от CO_2 при 1,65 μ. Спектрометр с дифракционной решеткой имел разрешающую силу 140 000 у 1,7 μ. Введение на пути выходящего луча между выходной щелью и приемником эталона Фабри — Перо с пластинками, покрытыми 3 диэлектрич. пленками в четверть волны, давало относительную точность положения частот 0,0004 $см^{-1}$. Величина коэфф. преломления сухого воздуха, очищенного от CO_2, у 1,65 μ при давл. 760 *мм* рт. ст. составляет $(\mu-1)10^6 = 273{,}18 + +0{,}07 - 0{,}15$. Е. П.

21889. **Влияние электрического поля на вязкость жидкостей. III. Андраде, Харт** (The effect of an electric field on the viscosity of liquids. III. Andrade E. N. da C., Hart J.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A225**, № 1163, 463—472 (англ.)

Экспериментально проверялось соотношение (Andrade E. N. da C., Dodd. C., Proc. Roy. Soc., 1946, **A 187**, 296; сообщение II, 1951, **A 204**, 449) $\Delta\eta / \eta = fE^2$, где η — вязкость, $\Delta\eta$ — ее изменение под влиянием электрич. поля напряженности E, f — коэфф. пропорциональности, названный вязкоэлектрич. постоянной. Найдены следующие значения $f \cdot 10^{-7}$ (в электростатич. единицах) при частотах поля 1,2,5,10,15,20 *кгц* (величины $f \cdot 10^{-7}$ указаны в той же последовательности, что и соответствующие частоты): монохлорбензол 1,02; 0,94; 1,05; 1,39; 1,96; 2,73, амилацетат 1,69; 1,71; 1,82; 2,14, 2,57; 3,2 и нитробензол 3,36; 3,39; 3,49; 3,70; 4,09; 4,5. Результаты обсуждаются с точки зрения развитой ранее теории (см. ссылку). В. Ц.

21890. **Теплопроводность конденсированных газов. II. Теплопроводность жидкого нормального водорода и параводорода при температурах от 15 до 27°K. III. Теплопроводность при температуре от 19 до 26°K. Пауэрс, Маттокс, Джонстон** (Thermal conductivity of condensed gases. II. The thermal concutivities of liquid normal and of liquid parahydrogen from 15 to 27°K. III. The thermal conductivity of liquid deuterium from 19 to 26°K. Powers Robert W., Mattox Robert W., Johnston Herrick L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5972—5974 (англ.)

Сообщение II. Приведены результаты измерения коэфф. теплопроводности жидкого водорода в интервале т-р 15—27°K. Описание метода измерения и конструкции установки см. сообщение I, РЖХим, 1956, 16511. Показано, что в пределах точности опытов коэфф. теплопроводности для пара- и ортоводорода одинаков и выражается ф-лой: $K = (1{,}702 + 0{,}05573\ T)10^{-4}$ *кал/см сек град*, где T — абсолютная т-ра. Предлагается способ учета тепла, выделяющегося при превращении ортоводорода в параводород. Максим. погрешность результатов опытов оценивается в 3,5%.

Сообщение III. Приведены результаты измерений коэфф. теплопроводности жидкого дейтерия, проведенных по методу плиты в сообщении II. Показано, что в пределах точности опытов коэфф. теплопроводности нормального дейтерия и ортодейтерия при т-ре от 19 до 26°K совпадают и выражаются ф-лой: $K = (2{,}020 + 0{,}04965\ T)\ 10^{-4}$ *кал/см сек град*, где T — абс. т-ра. Коэфф. теплопроводности жидкого дейтерия приблизительно на 6% больше коэфф. теплопроводности жидкого водорода. Максим. погрешность результатов оценивается в 2,5%. А. Д.

21891. **Длина волны рассеянного излучения. Брамли** (The wavelength of scattered radiation. Bramley Arthur), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 246 (англ.)

Эксперим. изучение рэлеевского рассеяния света в воде, CCl_4 и других в-вах показало, что в ряде случаев (в частности, при наложении внешнего электрич. поля) имеет место небольшое красное смещение линий в рассеянном свете, укорочение крыльев линий и другие явления, которые не находят себе теоретич. объяснения. По мнению автора, это указывает на необходимость пересмотра существующих теорий излучения и молекулярного рассеяния света. Кроме того, в расчетах, где используется абс. значение длины волны, нужно учитывать возможность красного смещения линий. Л. В.

21892. **Термическое разложение нитрометана при высоких давлениях. Мюллер** (The thermal decomposition of nitromethane at high pressures. Mueller K. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3459—3462 (англ.)

Исследовано термич. разложение нитрометана (I) при 355° в диапазоне давл. 12,6—21 $кГ/см^2$. Р-ция проводилась в запаянных ампулах из стекла пирекс емк. 3 *мл*, начальное давление вычислялось с помощью закона идеальных газов по известному кол-ву I, помещенного в ампулу. После проведения р-ции, (от 2 мин. до 24 час.) анализ реакционной смеси производился на масс-спектрометре. Часть опытов проведена с добавлением к I NO или NO_2 в кол-ве до 21 мол.%. Из сравнения полученных данных о составе продуктов р-ции с результатами других авторов, исследовавших эту р-цию в области давл. 54—400 *мм* рт. ст., сделан вывод, что начальное разложение I может происходить двумя путями: $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3NO + O$ (1) и $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$ (2). Р-ция (2) преобладает при низких, а р-ция (1) при высоких давлениях. Добавление сравнительно больших кол-в NO вызывает заметное торможение р-ции, что, по мнению автора, подтверждает не цепной, а радикальный механизм р-ции. Добавление NO_2 или CO_2 заметного торможения р-ции не вызывает. А. Л.

21893. **Измерения изотерм ксенона при низких давлениях между 0° и 40° и нормальная плотность газа. Ривс, Уайтло-Грей** (Some lowe-pressure measurements of the isothermals of xenon between 0 and 40°C and the normal density of the gas. Reeves C. G., Whytlaw-Gray R.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1189, 173—183 (англ.)

На установке, аналогичной описанной ранее (Bottomley G. A. и др., Proc. Roy. Soc., 1950, **A200**, 201), измерены изотермы чистого Xe при т-рах ~0,12, 22,32 и 40° в диапазоне давлений от 150 *мм* рт. ст. до 1 *атм*. Измерения проведены путем сравнения с чистым азотом. Интерполированием для целых значений т-ры 0, 10, 20, 30, 40° найдены соответственно следующие значения $(pV)_0/(pV)$ 0,00706; 0,00639; 0,00582; 0,00524; 0,00470; и коэфф. сжимаемости 0,00701; 0,00635; 0,00579; 0,00521; 0,00468. Плотность Xe

определялась путем взвешивания на микровесах и сравнения с азотом. В полученные данные вводилась поправка на определенный коэфф. сжимаемости. Найденный этим путем ат. вес Xe составляет 131,301±±0,006, что хорошо совпадает с величиной, полученной на масс-спектрометре. Нормальная плотность Xe (0°C и 1 *атм*) $5,899_2$ *г/л*. Температурные коэфф. расширения Xe между 0 и 40°, $\alpha = 0,003782$ (при постоянном давл. 1 *атм*) и $\beta = 0,003708$ (при постоянном объеме от 1 *атм*). Проведено сравнение результатов с данными других авторов. А. Л.

21894. **О строении и свойствах полуметаллов. VII. Новое определение структуры стекловидного селена с помощью улучшенного рентгенографического метода. Кребс, Шультце-Гебхардт** (Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VII. Neubestimmung der Struktur des glasigen Selens nach verbesserten röntgenographischen Methoden. Krebs H., Schultze-Gerhardt F.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 412—419 (нем.; резюме англ.)

Исследованы рентгенографически структуры стекловидных селена (I) и AsSe (II) методом фокусировки от плоского образца и регистрации отражений Г.—М.-счетчиком с монохроматизацией излучения при помощи изогнутого кристалла. Проанализированы причины возможных ошибок метода, даны способы их устранения или исправления. Основными структурными единицами I являются высоко- и низкомолекулярные кольца (большей частью Se_8), связанные ван-дер-ваальсовыми силами. Упаковка колец отлична от упаковки цепей в гексагональной модификации I. Для II установлено, что кривая распределения атомов до второго максимума хорошо совпадает с соответствующей кривой для I и с кривой для β-модификации As. Учет ошибок и внесение поправок в опытные данные привели к результатам, совпадающим с теоретич. расчетами для межатомных кривых расстояний и координационных чисел. Приведены кривые распределения интенсивности рассеяния и атомного распределения. Часть VI, РЖХим, 1954, 32245. В. Р.

См. также: Термодинамика 21938, 21940, 21945, 21946. Межмол. взаимодействие 21725—21727.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

21895. **Изотопы и их разделение. Витория** (Los isotopos. Su separacion. Vitoria Eduardo), Afinidad, 1955, **32**, № 151—152, 138—147 (исп.)

Популярный обзор; подробно рассмотрены свойства и разделение изотопов водорода. Библ. 9 назв. В. Л.

21896. **Новый тяжелый изотоп железа. Риччи, Паисса-Кампа, Нуссис** (Ein neues schweres Eisenisotop (Fe—61). Ricci E., Pahissa Campá J., Nussis N.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 8, 654 (нем.)

Наблюдалось образование нового изотопа железа Fe^{61} с периодом полураспада 5,5 мин. при облучении Ni быстрыми нейтронами (до 20 *Мэв*) и дейтронами с энергией 28—30 *Мэв* и при облучении Cu быстрыми нейтронами. Fe^{61} распадается с образованием Co^{61}, что и было использовано для установления массового числа нового изотопа Fe. При распаде Fe^{61} испускает β-частицы, а также γ-излучение с энергией, превышающей энергию излучения дочернего Co^{61}. Хим. выделение Fe из облученной мишени производилось экстракцией эфиром из 6 н. HCl в присутствии носителей Cu, Co, Fe и Mn с последующей экстракцией водой и осаждением Fe аммиаком. Генетич. связь между Fe^{61} и Co^{61} установлена путем хим. извлечения Co через определенные промежутки времени из р-ра, содержавшего новый изотоп Fe. В. Л.

21897. **Получение иода-131 без носителя в радиохимически чистом состоянии. Рябчиков Д. И., Ермаков А. Н., Козырева Л. С., Орешко В. Ф.** В сб.: Применение меченых атомов в аналитич. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 179—186

Выделение без носителя J^{131}, получаемого по схеме $Te^{130} \xrightarrow{n,\gamma} Te^{131} \xrightarrow{\beta} J^{131}$, осуществляется методом дистилляции после растворения Te и восстановления иода. Метод является сложным в связи с трудностью растворения металлич. Te и дает препарат, загрязненный посторонними ионами. В связи с этим предложено облучать не металлич. Te, а TeO_2, которая легко переводится в р-р. TeO_2 получали растворением Te в кипящем р-ре HNO_3 (уд. вес 1,12) с последующим превращением основного нитрата Te в TeO_2 при 400—430° (выход 96%). Облученная TeO_2 растворялась в 10%-ном NaOH, к отфильтрованному р-ру добавлялся избыток H_2SO_4 (1 : 1) и 1,5%-ный р-р $Fe_2(SO_4)_3$ для окисления J^- до J_2. Отгонка J^{131} велась из 4—6 н. H_2SO_4. Радиоактивная чистота выделенного J^{131} проверялась исследованием энергии β-излучения препарата и определением периода полураспада. Переработка 10—25 *г* TeO_2 обеспечивает получение препаратов J^{131} с уд. активностью 1—6 *мкюри / мл* с выходом J^{131} порядка 90%. С. М.

21898. **Получение радиоактивных препаратов брома-82. Рябчиков Д. И., Ермаков А. Н., Козырева Л. С., Петрова М. С.** В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 187—191

Для получения чистых препаратов NaBr, KBr и NH_4Br, меченных Br^{82}, предложено облучать нейтронами $BaBr_2$. Водн. р-р облученного $BaBr_2$ (10 *г* на 30 *мл* воды) пропускают через ионообменную хроматографич. колонку с катионитом марки Амберлит IRC-50 или КБ-4 в Na^+-, K^+- или NH_4^+-форме; промывание производят дистилл. водой. При этом удается извлечь до 95% Br^{82}. Активность полученных водн. р-ров NaBr, KBr или NH_4Br, меченных Br^{82}, составляет 15—30 *мкюри* на 1 *г* Br (1—2 *мкюри* на *мл*). Катионит легко регенерируется промыванием 1 н. HCl. С. М.

21899. **Приготовление свободного от носителя иттрия-90. Киба, Охаси, Минабэ** (Preparation of carrier-free yttrium-90. Kiba Toshiyasu, Ohashi Shigeru, Minabe Tada-aki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 443—444 (англ.)

Свободный от носителя Y^{90} может быть быстро отделен от Sr^{90}-Y^{90} методом бумажной хроматографии. Несколько капель р-ра $Sr(NO_3)_2$, содержащего Sr^{90} и Y^{90}, помещались на полоску фильтровальной бумаги на расстоянии 3 *см* от ее конца. Пятно высушивалось на воздухе и проявлялось р-рителем (5 частей C_2H_5OH, 5 частей C_4H_9OH и 2 части 10%-ного р-ра NH_4CNS). После этого высушенная полоска разрезалась на кусочки длиной 1 *см* и их активность измерялась Г.—М -счетчиком. Для Sr^{90} $R_f \sim 0,5$, а Y^{90} без носителя остается в первоначальном положении. Период полураспада Y^{90}, вычисленный по кривой распада, равен 63 час. С. М.

21900. **Методика счета хлора-36. Кан, Фридман, Фелтем, Ларк** (Counting techniques for chlorine-36. Kahn Milton, Freedman Arthur J., Feltham Robert D., Lark Neil L.), Nucleonics, 1955, **13**, № 5, 58—60 (англ.)

Для счета Cl^{36} применялись пропорциональный счетчик (ПС) и жидкостные счетчики (ЖС) трех моделей. При использовании ПС были взяты осадки AgCl и

Hg_2Cl_2. Последний получали обработкой 20 *мл* р-ра активного KCl р-ром 0,03 н. $Hg_2(NO_3)_2$ (избыток 20%) в 0,1 н. HNO_3. Отфильтрованный осадок промывали спиртом, сушили 10 мин. при 60°, взвешивали и помещали на дуралевую пластинку держателя ПС. Для проведения счета необходимо $\geqslant 30$ *мг* осадка (толщина слоя $\geqslant 11{,}8$ *мг/см²*). Методика осаждения AgCl заключается в обработке 10 *мл* р-ра активного KCl р-ром 0,06 н. $AgNO_3$, подкисленным HNO_3 (конц-ия HNO_3 должна быть не ниже 0,05 н.). Для проведения счета необходим осадок толщиной $\geqslant 8{,}0$ *мг/см²*. Обе методики обеспечивают колич. осаждение хлоридов и воспроизводимость определений активности в пределах 1%. Применение ЖС дает такую же воспроизводимость определений активности, однако для образцов с равной активностью скорость счета р-ра в 15—20 раз меньше, чем скорость счета осадков. С. М.

21901. Определение C^{14} при помощи сцинтилляционного счетчика. Шнейдер (Untersuchungen an ^{14}C mit dem Szintillationszähler. Schneider Hans), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 9, 409—413 (нем.)

Исследованы условия радиометрирования $C^{14}O_2$ при помощи сцинтилляционного счетчика, состоящего из 80 *мг/см²* порошкообразного антрацена (другие фосфоры: нафталин и ZnS, активированный Ag, оказались менее чувствительными), фотоумножителя с фотокатодом и электронного усилительно-измерительного устройства с дискриминаторами для увеличения отношения сигнальных импульсов к холостым ($И_C : И_X$). При охлаждении фотокатода жидким воздухом максим. чувствительность (при $И_C : И_X = 4$) равнялась 10^{-3} *мкюри/моль*, эффективность счета 10%, а необходимое миним. кол-во CO_2 — 5 *см³*. Без охлаждения фотокатода чувствительность была в 6—7 раз меньше. При радиометрировании CO_2 с уд. активностью 4,5 *мкюри/моль* число импульсов пропорционально давлению CO_2 в интервале давл. до 600 *мм* рт. ст. Показаны преимущества определения со сцинтилляционным счетчиком перед другими методами радиометрирования C^{14}. Б. К.

21902. Спектрографическое определение изотопного состава азота. Горбунов А. И., Загорец П. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1442—1446

Разработан спектральный метод определения конц-ии N^{15} в пределах 0,38—8,5% и выше с использованием кварцевого спектрографа ИСП-22. Фотометрирование спектральных линий производилось на микрофотометре МФ-2. Отношение интенсивности линий для молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{15}N^{14}$ определялось по кривым почернения, которые строились при помощи 9-ступенчатого ослабителя. Свечение азота в кварцевой разрядной трубке с внешними электродами возбуждалось ламповым высокочастотным генератором. При анализе проб, содержащих N^{15} от 2% и выше, использовались линии $\lambda = 2977$ А и $\lambda = 3159$ А. Относительная ошибка определения 2—3%. Изменение давления азота в пределах 0,05—2,5 *мм* рт. ст. не сказывалось на результатах анализа. Пробы с содержанием $N^{15} < 2\%$ можно анализировать, используя промежуточную (по интенсивности) линию $\lambda = 3104$ А. Относительная ошибка определения для проб, содержащих 1,71 и 0,38% N^{15}, составляла соответственно 3,5% и $\leqslant 10\%$. Указаны др. способы анализа бедных проб с применением ступенчатого ослабителя. А. Г.

21903. Удаление твердых отходов в Ноуллзской лаборатории атомной энергии. Ларсон, Саймон (Solid waste disposal at the Knolls Atomic Power laboratory. Larson R. E., Simon R. H.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, **KAPL-936**, 19 p. (англ.)

В лаборатории собирается 125 *т* радиоактивных отходов (РО) в год (бумага, тряпки, фильтры и т. п.), занимающих объем 648 *м³*. Высокоактивные материалы собираются отдельно от бумаги и малоактивных РО и в спец. защищенных контейнерах транспортируются на место хранения, где сбрасываются в бетонированные колодцы. Бумага и аналогичные материалы после сортировки (вручную) спрессовываются на гидравлич. прессе (давл. 136 *кг*) до $^1/_7$ первоначального объема. Спрессованные тюки вместе с другими малоактивными материалами транспортируются в место хранения. В течение года испытывалась печь для сжигания РО, снабженная приспособлениями для очистки дымовых газов. Установлено, что прессование значительно дешевле сжигания, а сокращение объема при сжигании лишь незначительно выше. Приведены данные по стоимости удаления твердых РО. В. Л.

См. также: Получение 21596, 24414. Радиоактивн. св-ва 21605, 21606, 21608, 21611—21613, 21621, 21622, 21628—21640, 21642, 21648—21650. Введение в молекулу 22187, 22523. Изотопные эффекты 21660, 21976, 21998, 21999. Изотопный обмен 21941, 21977, 21982—21987, 21994, 21995, 22005, 22226. Измерение активности 22736, 22857—22859, 22862. Применение: в исслед. кинетики и механизма р-ций 21996, 22054—22056, 22059, 22060, 22158, 22329, 22332, 22335, 22461, 22506, 22507; физ. процессах 21776, 21777, 21807, 21857, 21882, 21884, 21996, 22084; в биохимии 7321Бх, 7323—7326Бх, 7415Бх, 7432Бх, 7435Бх, 7478Бх, 7480—7482Бх, 7533Бх, 7536Бх, 7539—7542Бх, 7583Бх, 7606Бх, 7609Бх, 7612Бх, 7616Бх, 7617Бх, 7622Бх, 7623Бх, 7625Бх, 7657Бх, 7723Бх, 7738Бх, 7739Бх, 7751Бх, 7752Бх, 7760Бх, 7805Бх, 7806Бх, 7849Бх, 7858Бх, 7863—7866Бх, 7882Бх, 7886Бх, 7887Бх, 7889Бх, 7899Бх, 7904Бх, 7907Бх, 7916Бх, 7917Бх, 7920Бх, 7934—7936Бх, 7956Бх, 7961Бх, 7964—7966Бх, 7991Бх, 8000Бх, 8003—8005Бх, 8148Бх; в пром-сти 24019, 24554, 24577; в аналитич. хим. 22687. Изотопы в геохимии 21578, 22286, 22288, 22300. Др. вопр. 21928, 22177, 22671, 22822, 22850, 22852, 22856—22892

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

21904. Соотношение между микроканоническим и каноническим ансамблями. Лакс (Relation between canonical and microcanonical ensembles. Lax Melvin), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1419—1420 (англ.)

Показано, что эквивалентность средних, вычисленных в канонич. и микроканонич. ансамблях, определяется обоснованностью приближения метода скорейшего спуска при получении микроканонич. средних. Рассмотрен пример сферич. модели дипольной решетки; расчеты для микроканонич. и канонич. ансамбля дают различные значения параметра порядка ниже т-ры Кюри. А. А.

21905. Энтропия в квантовой статистике. Стратонович Р. Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 5, 547—558

Рассматриваются статистич. состояния, описываемые неортогональным набором волновых функций. Показано, что любая неортогональная реализация волновой функции эквивалентна некоторой ортогональной. На основе представления энтропии как меры дезинформации (Теория передачи электрических сигналов при наличии помех. Сб. перев. под ред. Н. А. Железнова. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1953; РЖХим, 1956, 9291) полученные ф-лы использованы для вывода ф-л как классич., так и квантовой стати-

стики. Указано на возможность применения теории к неравновесным процессам. А. А.

21906. Относительно свойства минимальности свободной энергии. Лидьярд (On a minimum property of the free energy. Lidiard A. B.), Proc. Phys. Soc., 1953, **A66**, № 401, 492—494 (англ.)

Выводится приближенная ф-ла для свободной энергии электронного газа в металле с учетом кулоновского взаимодействия электронов между собой и обменной энергии. Этой ф-лой, взятой без вывода, некоторые исследователи пользовались при обсуждении влияния обменной энергии на свойства электронов в металле. Для вывода ф-лы используется свойство минимума свободной энергии системы при значении параметров, соответствующих положению равновесия. Составляется функция: $F=\Sigma_n a_n E_n + kT \Sigma a_n \ln a_n$, где E_n — собственные значения энергии системы и a_n — некоторые функции от E_n. Функция F обращается в своем минимуме в свободную энергию системы. Методом вторичного квантования определяется полная энергия системы. В качестве волновой функции системы берется детерминант, составленный из волновых функций отдельных электронов, каждая функция является произведением спиновой и пространственной частей. Если ввести числа заполнения состояния $\mathbf{k}$ со спином, направленным вверх и вниз соответственно $n_\mathbf{k}$ и $m_\mathbf{k}$ (они могут быть равны 0 или 1), то энергия системы, найденная при помощи этой волновой функции, будет равна: $E = \Sigma_\mathbf{k} (n_\mathbf{k} + m_\mathbf{k}) \varepsilon_\mathbf{k} + \Sigma_{\mathbf{k}<\mathbf{k}'} (n_\mathbf{k} + m_\mathbf{k})(n_{\mathbf{k}'} + m_{\mathbf{k}'}) J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \Sigma_{\mathbf{k}<\mathbf{k}'} (n_\mathbf{k} n_{\mathbf{k}'} + m_\mathbf{k} m_{\mathbf{k}'}) K_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, где $\varepsilon_\mathbf{k}$ — энергия электрона в состоянии $\mathbf{k}$ (кинетич. плюс потенциальная энергия электрона в поле ионной решетки), $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ и $K_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ — соответственно кулоновский и обменный интегралы, учитывающие взаимодействие электронов между собой. Найденное выражение для энергии подставляется в функцию F. Числа заполнения затем усредняются при помощи приближенной функции распределения вида $\eta = \Pi_\mathbf{k} \varphi_\mathbf{k}^{n_\mathbf{k}} \psi_\mathbf{k}^{m_\mathbf{k}}$, где $\{\varphi_\mathbf{k}\}$ и $\{\psi_\mathbf{k}\}$ — независимые совокупности чисел, подбираемые так, чтобы F имело наименьшее значение. Это значение и дает приближенное выражение для свободной энергии системы:

$$F = \Sigma_\mathbf{k} (\overline{n}_\mathbf{k} + \overline{m}_\mathbf{k}) \varepsilon_\mathbf{k} + \Sigma_{\mathbf{k}<\mathbf{k}'} (\overline{n}_\mathbf{k} + \overline{m}_\mathbf{k})(\overline{n}_{\mathbf{k}'} + \overline{m}_{\mathbf{k}'}) J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \Sigma_{\mathbf{k}<\mathbf{k}'} (\overline{n}_\mathbf{k} \overline{n}_{\mathbf{k}'} + \overline{m}_\mathbf{k} \overline{m}_{\mathbf{k}'}) K_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + kT \Sigma_\mathbf{k} \{\overline{n}_\mathbf{k} \ln \overline{n}_\mathbf{k} + (1 - \overline{n}_\mathbf{k}) \ln (1 - \overline{n}_\mathbf{k})\} + kT \Sigma_\mathbf{k} \{\overline{m}_\mathbf{k} \ln \overline{m}_\mathbf{k} + (1 - \overline{m}_\mathbf{k}) \ln (1 - \overline{m}_\mathbf{k})\}.$$

Приближенность метода ведет к утрате корреляции между состояниями электронов аналогично тому, как в методе самосогласованного поля Хартри теряется корреляция между положениями электронов в обычном пространстве. С. А.

21907. Спектр колебаний и теплоемкость кубических металлов. I. Теория и ее применение к натрию. Бхатия (Vibration spectra and specific heats of cubic metals. I. Theory and application to sodium. Bhatia A. B.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 363—371 (англ.)

В отличие от модели ионного кристалла с двумя константами связи α и γ, соответствующими взаимодействию первой и второй координационных сфер, предложена модель для одновалентных металлов, позволяющая учесть существенное для них добавочное взаимодействие между свободными электронами и ионами. Поскольку металлы куб. симметрии не являются изотропными и не подчиняются известному соотношению Коши для констант упругости ($c_{12} = c_{44}$), то ур-ния движения должны содержать три константы связи. Предложенная модель дает возможность составить точные ур-ния движения на основе двух предположений: а) центральные силы взаимодействия между атомами $W(r)$ значительны только между ближайшими соседями и б) энергия взаимодействия электронов с ионами зависит только от атомного объема. Предполагалось, что в отсутствие теплового движения ионный заряд однородно размазан по всему металлу, так что создаваемый им потенциал φ_0 — постоянная величина. Изменение потенциала φ, обусловленное смещением ионов, вычислялось по методу Томаса—Ферми—Дирака. Секулярные ур-ния, кубические относительно ω^2, содержали три константы связи и решались для случаев объемноцентрированной и гранецентрированной куб. решеток. Для предельного случая бесконечно длинных волн секулярные ур-ния приводились к ур-ниям теории упругости, а три константы связи идентифицируются с тремя константами теории упругости куб. металла. Обсуждены некоторые ограничения модели, касающиеся зависимости постоянной связи для данного типа решетки от числа свободных электронов на атом, а также ограничений, налагаемых на волновой вектор $\vec{k}$ и на возможность применения метода Томаса—Ферми к вычислению изменения потенциала φ. Предложенным ранее методом (Houston W. V., Revs Mod. Phys., 1948, **20**, 161) найден спектр частот колебаний Na и вычислена функция распределения частот колебаний ионов $G(\omega)$ как сумма функций распределения продольных и поперечных колебаний. На основании полученной $G(\omega)$ вычислена теплоемкость c_v и полученные значения сравнены с опытными данными (Simon F. E., Zeidler W., Z. phys. Chem., 1926, **B123**, 383; Pickard G. L., Simon F. F., Proc. Phys. Soc., 1948, **A61**, 1). Зависимость c_v от T выражена через зависимость т-ры Дебая θ_D от T. Кривые $\theta_D(T)$ дают удовлетворительное согласие с опытными значениями θ_D ниже 30° К. Выше 30° К теоретич. значения θ_D приблизительно на 15% выше экспериментальных. Обсуждены возможные причины отклонения теоретич. значений θ_D при высоких т-рах от эксперим. значений. К. Р.

21908. Температурная зависимость средней температуры Дебая Cu_3Au от 20 до 450°С. Куимби (Temperature variation of the mean Debye temperature of Cu_3Au, 20° C to 450° C. Quimby S. L.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 4, 916 (англ.)

Для вычисления дебаевских т-р θ_D кристаллич. образца Cu_3Au использованы значения упругих постоянных, полученные ранее (Siegel S., Phys. Rev., 1940, **57**, 537). Метод расчета сообщен ранее (РЖХим, 1955, 45447). Характеристич. т-ра θ_D уменьшается от 272,4°К при 20° С до 234,0° К при 450° С, уменьшение происходит линейно в интервале 20—280° С и быстрее при дальнейшем повышении т-ры. Вблизи крит. т-ры перехода к разупорядоченному состоянию (387° С) θ_D падает скачкообразно с 249 до 239° К. Подобное уменьшение θ_D было выведено из измерений уд. сопротивления (Bowen D., Phys. Rev., 1953, **91**, 220), однако вычисленная этим путем т-ра Дебая ($\theta_D = 175°$ К) сильно отличается от эксперим. значения. Определена плотность кристаллич. образца Cu_3Au: $d^{20} = 12{,}15$ *г/см³*. В. К.

21909. Энергия кристаллической решетки комплексных соединений двухвалентной платины. Черняев И. И., Палкин В. А., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № **30**, 92—98

Рассчитана энергия кристаллич. решетки U дву-

надцати моно- и триаминов двухвалентной платины путем совместного применения ур-ния А. Ф. Капустинского (Ж. общ. химии, 1943, 13, № 7-8, 497) и ур-ния Фаянса. Необходимые для расчета значения теплот растворения в воде при 25° солей $NH_4[PtNH_3Cl_3]$, $K[PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_3Cl]ClO_4$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]$ $[Pt\ NH_3Cl_3]$ были получены путем измерения в калориметре, описанном ранее (РЖХим, 1954, 35631). Определены термохим. радиусы (r) и теплоты гидратации (L) ионов $[PtNH_3Cl_3]^-$ ($r = 1,05$ A, $L = 116,5$ *ккал*) и $[Pt(NH_3)_3Cl)]^+$ ($r = 0,98$ A, $L = 92,3$ *ккал*). Показана возможность использования ур-ния А. Ф. Капустинского для определения U комплексных электролитов платины. Впервые синтезировано соединение $[Pt(NH_3)_3Cl]ClO_4$. В. П.

21910. Уравнение состояния металлов из измерений скорости ударных волн. Уолш, Кристиан (Equation of state of metals from shock wave measurements. Walsh John M., Christian Russell H.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1544—1556 (англ.)

Металлическая плита толщиной 12,5 — 50 *мм* лежит на заряде мощного бризантного взрывчатого в-ва, в котором с помощью «линзы» (комбинация взрывчатых в-в с большой и малой скоростью детонации) создается плоская детонационная волна. При входе этой волны в металл возникает ударная волна сжатия, распространяющаяся со скоростью U_s. При отражении этой волны от противоположной («свободной») поверхности металла возникает волна разрежения, и свободная поверхность металла приобретает скорость $U_{fs} = U_p + U_r$, где U_p — скорость частиц в волне сжатия, а U_r — скорость частиц в волне разрежения. U_s и U_{fs} регистрируются с помощью фотокамеры с вращающимся зеркалом, дающей скорость временной развертки на пленке до 3,2 *мм* в 1 μсек. Предполагая, что 1) после прохождения фронта ударной волны достигается термодинамич. равновесие и 2) при достигаемых давлениях (от 150 000 до 500 000 *кГ/см*²) можно пренебречь прочностью металла и характеризовать его ур-нием состояния типа $f(P, V, T) = 0$, из измеренных значений U_s и U_{fs} можно термодинамически строго рассчитать зависимость объема V от давления P вдоль ударной адиабаты. Для этого расчета авторы вводят предположение $U_p = U_r$ и показывают, что максимально возможные отклонения в обе стороны дают ошибку в величине сжатия ($\Delta V/V_0$) не больше $\pm 1\%$. Общая ошибка составляет для Al $\pm 1\%$, а для Cu и Zn $\pm 2\%$. Из ударной адиабаты рассчитана зависимость $P - V$ для изотермы 27°. При этом авторы учитывают, что сжимаемость металлов мало зависит от т-ры, и считают, что C_v и $(\partial P/\partial T)$ не зависят от т-ры и давления. Результаты, приведенные в виде таблиц и графиков, дают зависимость $P - V$ для Al, Cu и Zn в диапазоне давлений от 150 000 до 500 000 *кГ/см*². А. Л.

21911. Истинные химические постоянные калия и натрия. Батуэкас, Магдалена (Constantes quimicas verdaderas del sodio y potasio. Batuecas T., Magdalena C.), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 12, 931—936 (исп.; резюме франц.)

Пользуясь литературными данными по давлению пара, теплоемкости и энтропиям, авторы вычислили хим. постоянные (в скобках теоретич. значения): Na $0,83_4 \pm 0,10$ ($0,75_7$); K $1,12_6 \pm 0,10$ (1,10). См. также РЖХим, 1954, 26781. Ю. М.

21912. О теплоте образования солей. Уве-Берг (On the heat of formation of salts. Owe Berg T. G.), Appl. Scient. Res., 1954, **A4**, № 4, 273—283 (англ.)

Сопоставлением теплот образования E в разб. водн. р-рах солей калия (KX) и других солей ($M^{(n)}X_n$) показано, что $\Delta = nE\,(KX) - E\,(M^{(n)}X_n)$ представляет постоянную величину для каждого металла, независимо от аниона. Таким образом, если за стандартное состояние выбрать состояние, отличающееся на величину Δ, E различных солей с данным анионом будут пропорциональны валентности иона металла. Величины Δ сопоставлены с энергиями ($-L$) кохезии металлов; для Cr, Mn, Fe, Co, Ni, In, Al, Ag $L \approx \Delta$, откуда следует, что выбранное стандартное состояние для этих металлов представляет состояние их в виде атомов с небольшой энергией возбуждения. Приводится интерпретация найденного эмпирич. правила, исходя из представлений, что $E\,(MX) = E^0\,(MX) - E^0\,(M) - E^0\,(X)$, где $E^0\,(M)$ и $E^0\,(X)$ — энергии, необходимые для перехода от нормального в реакционноспособное состояние; $E^0\,(MX)$ — энергия связи M — X, причем $E^0\,(M^{(n)}X_n) = nE^0(M^{(n)}X)$, тогда $\Delta = E^0\,(M^{(n)})$. Аналогичными рассуждениями получено $\Delta = E^0\,(X)$; приводятся значения Δ для ряда катионов и анионов. Автор принимает $E^0\,(K) = 0$ и $E^0\,(Cl) = 0$; приводятся данные, подтверждающие, по-видимому, правильность такого выбора. При использовании подходящего стандартного состояния для катиона и аниона, теплота образования любой соли $E\,(M^{(n)}X_n)$ будет пропорциональна валентности металла; вследствие того, что $E\,(KCl) = 100$ *ккал/моль* $E\,(M^{(n)}X_n) = 100n - E^0\,(M^{(n)}) - nE^0\,(X)$ и $E^0\,(M^{(n)}X_n) = 100\,n$ *ккал/моль*. Это эмпирич. правило может быть использовано для определения теплоты растворения малорастворимых в-в, для которых затруднены прямые калориметрич. определения, если известна их теплота образования в твердом состоянии. Найденное эмпирич. правило сравнивается с аналогичной зависимостью, полученной автором ранее (J. Phys. Radium, 1951, **12**, 418) для энергии кохезии металлов четвертого периода: $L = 2,5\,N$ *ккал/моль*, N — число валентных электронов. Энергия кохезии на связь, равная половине энергии диссоциации, составляет для молекул 50 *ккал/моль* на каждый электрон, осуществляющий связь. Так как энергия кохезии обусловлена спиновым и орбитальным взаимодействиями, энергия каждого из которых составляет 25 *ккал/моль* на электрон, следует признать, что в металлах энергия кохезии связана лишь со спиновыми взаимодействиями, тогда как в молекулах — с суммой спиновых и орбитальных. Н. П.

21913. О соответствии устойчивости химических соединений и электрической прочности. Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Трубицин А. М., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6, 1065—1066

Зависимость электрич. прочности ($E_{пр}$) монокристаллов твердых р-ров KCl-KBr, NaCl-NaBr и KJ-KBr от состава р-ра определялась на импульсах длительностью 7 μсек.; пробивное напряжение измерялось электронным осциллографом. Теплоты образования твердых р-ров из механич. смесей тех же компонентов оценены по литературным данным. Во всех случаях, изученных авторами, а также для системы KCl — RbCl, $E_{пр}$ которой заимствована из литературы, с увеличением энергии, поглощенной при образовании твердого р-ра (Q), $E_{пр}$ системы уменьшается. Зависимость $E_{пр}$ и Q от состава р-ра представлена графически. $E_{пр}$ может проходить через минимум, что затрудняет проведение применявшейся ранее аналогии между электропроводностью металлич. сплавов и явлениями электронной проводимости и пробоя твердых диэлектриков. Для монокристаллов чистых щелочно-галоидных солей графически показано возрастание

$E_{пр}$ с увеличением теплоты образования в ряду соединений данного щел. металла. В. К.

21914. Простой метод определения отношения c_p/c_v. Вольф (Eine einfache Methode zur Bestimmung des Verhältnisses c_p/c_v. Wolf H. C.), Z. Phys., 1954, **137**, № 5, 572—574 (нем.)

Дан анализ имеющихся методов определения отношения $\gamma = c_p/c_v$. Предложен более простой и точный метод измерения γ, основанный на описанном ранее методе (Rüchardt E. Phys. Z., 1929, **30**, 58). Прибор состоит из U-образной трубки, наполненной Hg, на концах которой имеются замкнутые сосуды одинаковых объемов V. Теория метода приводит к расчетной ф-ле $\gamma = V/qh(T_1^2/T_2^2 - 1)$, где q — сечение трубки, h — барометрич. давление в *см* рт. ст., T_1 и T_2 — периоды колебаний ртути в трубке с открытыми на атмосферу и закрытыми концами соответственно. При этом считается, что газ в сосудах при колебаниях ртути сжимается адиабатически. Приведены данные для воздуха $\gamma = 1,41 \pm 0,015$ и CO_2 $\gamma = 1,32 \pm 0,015$ ($V = 122$ *см³*, $q = 0,593$ *см²*, $h = 73,0$ *см*, T_1 и T_2 определялись как средние из 1000 колебаний). Б. С.

21915. Калориметрия конденсированных газов. VI. Теплоемкость жидкого параводорода от точки кипения до критической точки. Смит, Халлетт, Джонстон (Condensed gas calorimetry. VI. The heat capacity of liquid parahydrogen from the boiling point to the critical point. Smith A. Lee, Hallett Nathan C., Johnston Herrick L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1486—1488 (англ.)

Исследовался образец, содержащий 99,79% параводорода и 0,21% ортоводорода. Измерения до точки кипения выполнены ранее (Johnston H. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3933). Калориметр для определения теплоемкостей при высоких давлениях описан ранее (РЖХим, 1953, 1439). Поправка на теплоту парообразования водорода из данных по давлению пара (White D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3927; РЖХим, 1956, 6297) доходит до 27% измеряемой величины. Эксперим. точки отклоняются от гладкой кривой на 0,5—1%. Вблизи крит. т-ры теплоемкость резко возрастает и при 33,24° K составляет ~50 *кал/моль* (получено экстраполяцией). Результаты измерений представлены таблицей и графиком в интервале 18,28—31,49° K. Энтропия параводорода при 33,24° K, вычисленная из калориметрич. данных, составляет 17,23 ± 0,4 энтр. ед., что совпадает со значением (17,208 энтр. ед.), полученным статистич. расчетом. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 28445. В. К.

21916. Исследования в области низких температур. XII. Теплота плавления цезия (1). Клузиус, Штерн (Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XII. Schmelzwärme des Cäsiums (1). Clusius Klaus, Stern Harald), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 5, 194—196 (нем.)

Определена теплота плавления Cs, равная 520,1 ± ± 1,0 *кал/г-атом*, т. пл. 28,64 ± 0,17°. Кратко описана конструкция калориметра. Cs получался разложением азида. Часть XI см. РЖХим, 1956, 10541. Н. К.

21917. Молярная теплоемкость двуокиси хлора. Мартин, Штраусс (Molwärme des Chlordioxyds. Martin H., Strauß W.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 6, 1261—1275 (нем.)

Из измерений переноса тепла от нагретой проволоки (описан метод) определялась теплоемкость ClO_2 при 199 и 279° K. Были приняты меры для исключения погрешностей вследствие потери тепла у концов нагреваемой проволоки, а потери тепла на излучение оценивались двумя способами. В качестве эталонного в-ва служил CO_2. Путем сравнения найденного значения $c_v = 7,08$ *кал/град моль* при 199° K со значением теплоемкости, рассчитанным по данным, полученным из ИК-спектров, удалось доказать, что основной частоте деформационных колебаний соответствует 447 *см⁻¹*, а не 528 *см⁻¹*, как это следовало из ряда оптич. исследований. Для коэфф. термич. аккомодации ClO_2 на платине при 199 и 279° K найдены значения 1,00 и 0,97. Рассчитаны c_v ClO_2 в интервале 199—370° (14 значений). В. В.

21918. Энтальпия некоторых титанатов алюминия, железа и цинка при высоких температурах. Бониксон (High temperature heat contents of some titanates of aluminum, iron and zinc. Bonnickson K. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2152—2154 (англ.)

Описанным ранее методом (Kelley K. K. и др., U. S. Bur. Mines Tech. Paper, 1946, 686) измерена энтальпия Al_2TiO_5 (I), Fe_2TiO_5 (II), титаномагнетита Fe_2TiO_4 (III) и цинко-титановой шпинели Zn_2TiO_4 (IV). Для III выше 1200° K обнаружен крутой подъем кривой энтальпия—т-ра. Причиной роста энтальпии может быть увеличение степени неупорядоченности расположения атомов Fe и Ti в кристалле или проявление добавочных электронных энергетич. уровней при высоких т-рах. Магнетит сам по себе не показывает подобного роста энтальпии, но имеет точку магнитного перехода при 900° K, которая отсутствует у титаномагнетита. Зависимость энтальпии от т-ры выражена ур-ниями: I $H_T - H_{298,16} = 43,63T + 2,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 11,21 \cdot 10^5 T^{-1} - 17004$ (298—1800° K; 0,4%); II $H_T - H_{298,16} = 46,03T + 2,63 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,41 \cdot 10^5 T^{-1} - 16443$ (298—1700° K; 0,4%); III $H_T - H_{298,16} = 33,34T + 7,54 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,4 \cdot 10^5 T^{-1} - 11751$ (298—1600° K; 0,7%); IV $H_T - H_{298,16} = 39,82T + 2,77 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,69 \cdot 10^5 T^{-1} - 14698$ (298—1800° K; 0,8%). Значения $H_T - H_{298,16}$ и $S_T - S_{298,16}$ табулированы в интервалах 400—1800° K (I, IV), 400—1700° K (II) и 400—1600° K (III) через каждые 100°. Л. Р.

21919. Зависимость теплот и свободных энергий образования карбидов тантала от фазового и химического состава. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 1, 127—130

Исследованы теплоты и свободные энергии образования карбидов тантала гексагонального (γ-фаза) — от $TaC_{0,38}$ до $TaC_{0,50}$ и куб. — от $TaC_{0,58}$ до $TaC_{0,91}$ с точностью определения индекса при C до ± 0,02. Среднее значение теплоты сгорания Ta $\Delta H°_{298} = 240,0 \pm 0,4$ *ккал/г-атом* Ta. Сделана поправка на содержание 0,1% Nb. Полнота сгорания 99,8%. Определены теплоты сгорания смеси [Ta] + $[C]_x$ и карбидов $[TaC_x]$. Указаны недостатки в современной постановке термохим. исследований фаз переменного состава. Установлена значительная зависимость теплоты образования γ карбида от состава. Ход кривой $\Delta H = f(x)$ таков, что с присоединением каждой следующей 0,1 C теплота р-ции на 0,1 *г* атома C возрастает. Отмечено, что в работе Хамфри (РЖХим, 1955, 11275), не рассмотрен вопрос о зависимости теплоты и свободных энергий образования карбидов Ta от фазового состава, а в границах гомогенности фазы — от ее хим. состава. Е. М.

21920. Исследование равновесия в реакции восстановления TiO_2 углеродом при высоких температурах. I. Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 597—601

Из сопоставления литературных данных по исследованию фазового состава продуктов разной степени вос-

становления TiO_2 углеродом следует, что описание процесса ур-нием $TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO$, как это предположено ранее (Brantley L. R., Beckman A. O., J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 3956), неправильно. В действительности восстановление идет в несколько стадий, в равновесии участвуют твердые фазы переменного состава. Проведено исследование равновесия в р-ции восстановления TiO_2 графитом при т-рах 1600—2000° K с изучением образующихся фаз и их состава методом рентгеновского и хим. анализов. Равновесные давления CO (150—800 *мм* рт. ст. в интервале 1650—2000° K) определялись манометрически динамич. методом (Prescott C. H., J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 2534) — интерполяцией между давлениями, при которых наблюдалась р-ция с выделением и с поглощением CO. Рентгеновским анализом обнаружены карбидная фаза и графит (при 1600—2000° K), фаза состава $TiO_{1,7}(Ti_3O_5)$ (1700—1900° K) и фаза состава Ti_2O_3, типа корунда (2000° K). Хим. анализом показано, что содержание $TiO_{1,7}$ колеблется в пределах 0,2 — 8—9%, в большинстве случаев 0,2 — 2,5%. Значительное содержание $TiO_{1,7}$ получается лишь при недостатке C в исходной шихте, когда весь C идет на восстановление TiO_2 до $TiO_{1,7}$. При избытке C в условиях постоянства давления CO и т-ры $TiO_{1,7}$ термодинамически неустойчив и переходит в TiC_xO_y (x меняется от 0,6 до 0,75; y — от 0,1 до 0,4). Поэтому наличие $TiO_{1,7}$ в смесях обусловлено, очевидно, кинетич. факторами. Наличие $TiO_{1,7}$ затрудняло измерение равновесия (обратную р-цию с поглощением CO) из-за выделения CO при восстановлении $TiO_{1,7}$ до TiC_xO_y. Следовательно, измеренные давления CO отвечают равновесию в трехфазной системе, неодновариантность которой связана с изменением состава TiC_xO_y. Восстановление TiO_2 до TiC_xO_y происходит через ряд промежуточных окислов, в частности через $TiO_{1,7}$ и Ti_2O_3; окисел состава TiO не обнаружен. Т. Р.

21921. Галогенцианы. III. Теплоты образования и свободные энергии. Лерд, Вулф (The cyanogen halides. Part III. Their heats of formation and free energies. Lord G., Woolf A. A.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2546—2551 (англ.)

Определена теплота образования NaCNO (I) посредством двух независимых методов: 1) по теплоте р-ции кислотного гидролиза I и табличным данным; 2) по теплотам р-ций (2a) $(CN)_2$(газ)+2NaOH (aq) = NaCN(aq)+ + NaCNO (aq) + H_2O (жидк.) ;(2b) NaCN (aq) + J_2(тв.)= = NaJ (aq) + JCN (aq); (2c) растворения JCN (тв.) в водн. р-ре NaCN и NaJ; (2d) JCN (тв.) + 2NaOH (aq) = = NaJ (aq) + NaCNO (aq) + H_2O (жидк.); (2e) растворения I в воде и табличным данным, в том числе теплоте образования $(CN)_2$ (Knowlten, Prosen, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1951, **46**, 489). Так как при определении теплоты кислотного гидролиза I возникают трудности, связанные с образованием газообразного продукта (CO_2), авторы отдают предпочтение результату, полученному 2-м методом, а именно, для I $\Delta H_{298} =$ $= -98,1$ *ккал/моль*. 2-й метод дает возможность определить также теплоту образования NaCN: $\Delta H_{298} =$ $= -21,4$ *ккал/моль*. Теплота образования KCN в водн. р-ре $\Delta H_{298} = -25,05$ *ккал/моль* определена по разности тепловых эффектов р-ций 2b и KCN (aq) + J_2 (тв.) = = KJ (aq) + JCN (aq). Определены теплоты щел. гидролиза галоидных цианов (ГCN), причем показана стехиометричность этих р-ций (ГCN+2NaOH = NaГ+NaCNO+ + H_2O). Результаты вместе с теплотой образования I и табличными данными использованы для вычисления теплот образования: ClCN(газ) (**II**) $\Delta H_{298} = 31,6$ *ккал/моль*, BrCN (тв.) (**III**) $\Delta H_{298} = 32,5$ *ккал/моль*, JCN (тв.) (**IV**) $\Delta H_{298} = 38,3$ *ккал/моль*. Определено статич. методом давление пара **III** в интервале т-р 273—313° K; в результате предложено ур-ние $\lg p = 9,993 - 2,360/T$, откуда скрытая теплота сублимации III $\Delta H_{субл} = 10,8$ *ккал/моль*. Вычислены теплоты образования **III** и **IV** в газовом состоянии $\Delta H_{298} = 43,3$ *ккал/моль* и $\Delta H_{298} =$ $= 52,4$ *ккал/моль* соответственно. По наиболее надежным данным (Smith и др., Phys. Rev., 1948, **74**, 370; West, Farnsworth, J. Chem. Phys., 1933, **1**, 402) статистич. методом рассчитаны энтропии ГCN в газовом состоянии: **II** (газ) $S_{298} = 56,28$ энтр. ед., **III** (газ) $S_{298} =$ $= 59,07$ энтр. ед., **IV** (газ) $S_{298} = 61,33$ энтр. ед.; откуда изобарные потенциалы образования ГCN в газовом состоянии: **II** (газ) $\Delta Z_{298} = 30,0$ *ккал/моль*; **III** (газ) $\Delta Z_{298} = 38,3$ *ккал/моль*; **IV** (газ) $\Delta Z_{298} = 45,5$ *ккал/моль*. Проведено обсуждение возможности диссоциации ГCN на молекулы, радикалы и ионы. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 15818. И. Л.

21922. Теплота образования висмут-триметила. Лонг, Сакман (The heat of formation of bismuth trimethyl. Long L. H., Sackman J. F.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1177—1182 (англ.)

Теплота образования висмут-триметила рассчитывалась по теплоте сгорания жидкого $Bi(CH_3)_3$ в кислороде ($p = 25$ *атм*) и литературным данным по теплотам образования Bi_2O_3, H_2O и CO_2. Вводилась поправка на неполноту сгорания $Bi(CH_3)_3$ (металлич. Bi и уголь). Для теплоты сгорания $Bi(CH_3)_3$ получено 696,0 ± 1,7 *ккал/моль* (при 25°); теплота образования жидкого $Bi(CH_3)_3$ (из кристаллич. Bi, графита и H_2) равна —37,5 *ккал/моль*. Из данных для тепловых эффектов нижеприведенных процессов: $Bi(CH_3)_3$ (ж.) → Bi (тв.) + + 3C (графит) + $4^1/_2$ H_2 + 37,5 *ккал/моль*; $Bi(CH_3)_3$ (газ)→ → $Bi(CH_3)_3$ (ж.) + 8,3 *ккал/моль*; Bi (тв.) → Bi (газ) — — 49,7 *ккал/моль*; 3C (графит) + $4^1/_2$ H_2 → $3CH_3$ — 97,5 *ккал/моль* найдено $Bi(CH_3)_3$ (газ) → Bi (газ) + $3CH_3$ — — 101,4 *ккал/моль*. Отсюда среднее значение энергии диссоциации связи Bi — C в $Bi(CH_3)_3$ 33,8 *ккал/моль* (при 25°), приблизительно на 5 *ккал* выше энергии связи Hg — C в $Hg(CH_3)_2$. Т. Р.

21923. Теплота сгорания три-*н*-бутилбора. Танненбаум, Шеффер (The heat of combustion of tri-*n*-butylboron. Tannenbaum Stanley, Schaeffer Paul F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1385—1386 (англ.)

Для определения теплоты сгорания три-*н*-бутилбора (I) (т. кип. 89,5° при 9 *мм*) была применена описанная ранее аппаратура (РЖХим, 1954, 46333). Сожжение производилось при начальном давлении O_2 30 *атм*. Сгорание не было полным; анализом обнаружено 99,1% CO_2 и 99,3% B_2O_3 от теоретич. Теплота сгорания I при 25° и постоянном давлении $\Delta H =$ $= -2110 \pm 10$ *ккал/моль*. Кроме обычных калориметрич. поправок, вводилась поправка на теплоту образования борной к-ты из B_2O_3 и H_2O; поправка на неполноту сгорания и поправка Уошборна (Washburn E. W., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1933, **10**, 525) не вводились. Для расчета теплоты образования I из графита, кристаллич. бора и газообразного O_2 принято значение теплоты образования B_2O_3 — 306 *ккал/моль* (Prosen E. J. и др., Natl. Bur. Standards Report, 1952, March 26). Теплоты образования I в жидком и газообразном состоянии при 25° и 1 *атм* составляют соответственно —94 и —81 *ккал/моль*, откуда энергия диссоциации бора на атомы и энергия связи B — C равны соответственно 97 и 70 *ккал/моль*. В. К.

21924. Теплота образования InSb. Клеппа (The heat of formation of InSb. Kleppa O. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 897—898 (англ.)

Из вновь определенных теплот растворения InSb и обоих металлов в жидком Sn при 450° рассчитана теплота образования InSb из In (жид.) и Sb (тв.) при 450° $\Delta H = -36{,}00 \pm 0{,}18$ *кдж/моль*. И. Л.

21925. Теплоты образования некоторых двойных растворов тетрагидрофурана. Предварительное сообщение. Эрва (Heats of formation of some binary mixtures of tetrahydrofuran. Preliminary communication. Erva Juhani), Suomen kem., 1955, **28**, № 5—6, 131—132 (англ.)

Измерены теплоты образования тетрагидрофураном (I) двойных р-ров с водой (II), метанолом (III), ацетоном (IV), диоксаном (V) и бензолом (VI) при 15 и 25° и с этанолом (VII) при 25°. Только в случае системы I—II теплоты растворения заметно зависят от т-ры, причем кривые ΔH имеют S-образную форму. Энтальпии смешения I и VI отрицательны, а в остальных системах положительны и увеличиваются в ряду IV, V, III, VII. И. Л.

21926. Теплота испарения гелия. Дранен (The heat of evaporation of helium. Dranen Johan van), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 213 (англ.)

Автор развивает гипотезу (РЖХим, 1954, 30295; 1955, 54603), что крит. состояние жидкости соответствует равенству средних кинетич. и (отрицательной) потенциальной энергии молекул. Гипотеза оправдалась для Ar, N_2, CH_4, CO_2 и H_2O; расхождение не превышает нескольких процентов. Трудности измерений изотерм в окрестностях крит. точки не позволили добиться большей точности. С целью проверки предположения для в-в, обладающих особенностями, вычислена теплота испарения He^4 вблизи крит. т-ры с учетом ряда его свойств. Полученные значения удовлетворительно совпадают с эксперим.; расхождения обусловлены, в частности, тем, что некоторые величины известны лишь ориентировочно. Совпадение рассматривается как подтверждение гипотезы. Г. О.

21927. Диспропорционирование и давление пара $TiCl_3$. Фарбер, Дарнелл (The disproportionation and vapor pressure of $TiCl_3$. Farber Milton, Darnell A. J.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 156—159 (англ.)

Исследовано диспропорционирование и равновесные давления пара $TiCl_3$ и $TiCl_4$. Диспропорционирование протекает по ур-нию: $2TiCl_3\,(тв.) = TiCl_4\,(газ) + TiCl_2\,(тв.)$. Давление пара измерялось методом Кнудсена, по кол-ву истекшего в-ва из молибденовой ячейки с малым отверстием. $TiCl_3$ собирался на коллекторе — трубе длиной ~ 50 *см*, а $TiCl_4$ замораживался в ловушке с жидким азотом. Давление пара рассчитывалось по ур-нию $p = 17{,}14G\sqrt{T}/K(F/F_t)At\sqrt{M}$, где p — давление пара в *мм* рт. ст., G — вес $TiCl_3$ или $TiCl_4$, T — абс. т-ра, K — коэфф. Клаузинга, учитывающий конечную толщину эффузионного отверстия, F/F_t — эмпирич. отношение для учета неидеальности молекулярного потока, A — площадь отверстия, t — время экспозиции, M — мол. вес $TiCl_3$ или $TiCl_4$. Парц. давление пара $TiCl_4$ измерено в пределах 615—732° K, а давление пара $TiCl_3$ в пределах 636—732° K. Рассчитаны термодинамич. функции р-ций диспропорционирования и возгонки $TiCl_3$: для диспропорционирования при 675° K ΔH (в *ккал/моль*), ΔF (в *ккал/моль*), ΔS (в энтр. ед.) равны 35 ± 1; 13,5 и 32 ± 1, а для возгонки при 688° K равны 39 ± 1; 17,6 и 31 ± 1 соответственно. Значения ΔC_p (в *кал/град. моль*) для тех же р-ций приблизительно равны — 8,1 и — 9 соответственно. В. Ф.

21928. Измерения давления пара над льдом из тяжелой воды. Жоаннен-Жилль, Жоаннен (Mesure de la tension de vapeur de la glace lourde. Johannin-Gilles Andre, m-me, Johannin Pierre), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 22 1470—1472 (франц.)

Измерено давление пара p D_2O (99,5%) от 0 до —33°. Лед из D_2O и воды имеет одинаковое давление пара при $\sim -24°$. $\lg p = -2886{,}9\,/\,T - 1{,}0327\ \lg T - 0{,}199156\ T + 0{,}00036828\ T^2 + 40{,}5677$. Ю. М.

21929. Равновесие пар — твердое вещество в системе титан — кислород. Гровс, Хок, Джонстон (Vapor — solid equilibria in the titanium-oxygen system. Groves Warren O., Hoch Michael, Johnston Herrick L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 127—131 (англ.)

Испарение окислов Ti исследовалось методом Кнудсена (РЖХим, 1955, 45460). Конденсат с коллектора и твердая фаза в камере до эксперимента и после него анализировались для определения отношения Ti : O в в-ве. Данные по диффракции рентгеновских лучей показали, что TiO при комнатной и при высокой т-ре (метод см. РЖХим, 1955, 20963) имеет решетку типа NaCl. Рутил (TiO_2) сохраняет свою структуру до т-ры плавления, причем был получен ряд образцов, обедненных кислородом ($TiO_{1,82}$) и имеющих искаженную структуру рутила. Ti_2O_3 не подвергался структурным изменениям до 2100° K. При 2100° K этот окисел имел решетку типа корунда и несколько слабых линий, соответствующих Ti_3O_5 при высокой т-ре. Авторы объясняли это разложением с образованием TiO (газ) и Ti_3O_5 (тв.), не исключена также возможность дополнительного окисления во время опыта. По данным авторов, Ti_3O_5 при комнатной т-ре имеет искаженную решетку рутила, при т-рах выше 1600° K для Ti_3O_5 получена новая рентгенограмма. Учитывая данные рентгеновского анализа и отношения Ti : O для паров и твердой фазы, авторы получили для системы $TiO_{(тв)} \rightarrow TiO_{(газ)}$ теплоту испарения $\Delta H_0^0 = 134{,}55 \pm 0{,}52$ *ккал/моль*; $\lg p_{TiO} = -29421/T - 0{,}584 \cdot 10^{-3}T + 10{,}43$; для TiO (тв.) $\rightarrow$ TiO_2 (газ) $\Delta H_0^0 = 138{,}9 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*, $\lg p_{TiO_2} = -30361/T - 0{,}492 \cdot 10^{-3}T + 11{,}19$; Ti_2O_3 разлагается при испарении на TiO (газ) и TiO_2 (тв.); теплота р-ции $\Delta H_0^0 = 296{,}0$ *ккал*; $\lg(p_{TiO} \cdot p_{TiO_2}) = -64700/T - 1{,}26 \cdot 10^{-3}\ T + 21{,}65$. Предварительные данные для Ti_3O_5 указывают на возможность р-ции $Ti_3O_5\,(тв) \rightarrow Ti_2O_3\,(тв) + TiO_2$ (газ); ее теплота $\Delta H_0^0 = 148{,}2 \pm 0{,}7$ *ккал/моль*, $\lg p_{TiO_2} = -32393/T - 0{,}48 \cdot 10^{-3}T + 10{,}51$. Л. Б.

21930. Метод исследования состава четырехкомпонентных положительных гетероазеотропов. Свентославский В., Гальская А., Бюлл. Польской АН, Отд. III, 1954, **2**, № 10, 499—502

В дополнение к разработанному ранее методу (Ziemborack K., Bull. Acad. Polonaise Sci., 1951, A, 92—96), авторы, применяя дистилляционно-эбулиометрический метод, изучили системы из бензола, этанола, воды и одного из трех углеводородов 2,2,4 триметилпентана, *н*-гептана и циклогексана. Метод состоит в дистилляции исходной смеси, отборе главной фракции и эбулиометрич. исследовании последней, а также исследовании этой фракции после добавок к ней каждого из 4 компонентов. В результате измерений вычерчивались изобары кипения и конденсации как самой главной фракции, так и этой фракции с добавками каждого из компонентов. При анализе полученных изобарн. кривых был применен следующий критерий, который позволил уточнить состав гетероазеотропа: 1) если ни одна из полученных изобар не имеет минимума, то состав взятой для эбулиометрич. исследования главной фракции отвечает в пределах ошибок опыта составу 4-компонентного гетероазеотропа; 2) если найденный отрезок изобары обладает минимумом — это

значит, что главная фракция содержит добавленного компонента меньше, чем исследуемый азеотроп. Приводятся изобары кипения и конденсации главной фракции системы этанол — бензол — вода — циклогексан с добавкой каждого из этих компонентов. Установлен состав азеотропа (в вес. %): циклогексана 54,3; бензола 20,4; этанола 19,4 и воды 6,1. Авторы рекомендуют методику для изучения состава бинарных, тройных, 4-компонентных и даже 5-компонентных азеотропов. С. Б.

21931. К вопросу об азеотропизме. Литвинов Н. Д., Ж. физ. химии, 1953, **27**, № 4, 476—490

Дан метод определения наличия и состава азеотропных смесей. Применение метода иллюстрируется на примере 4 двойных систем: $CH_3J—CHCl_3$, $CH_3J—CH_3COCH_3$, $CH_2(OCH_3)_2—CHCl_3$ и $CH_3J—(C_2H_5)_2O$. Метод практически применяется к анализу диаграммы равновесия этилового спирта с водой. Описан геометрич. метод подсчета вероятности наличия азеотропизма для данной двойной системы по давлениям насыщ. пара двух чистых компонентов. Установлена неизбежность азеотропизма при равенстве давлений насыщ. пара обоих компонентов и необходимость одинаковозначного отклонения у обоих компонентов от закона Рауля. Азеотропизм тем вероятнее, чем выше давление пара чистых компонентов. Изменение т-ры может как вызвать азеотропизм, так и уничтожить его. Азеотропизм в двойных смесях должен встречаться примерно у 50% всех систем. Предложен графич. метод подсчета вероятности возникновения тройного азеотропизма. По мнению автора, вероятность четверного и высших азеотропизмов очень мала. Показана возможность возникновения тройного азеотропизма при отсутствии в системе двойных азеотроп. О. Г.

21932. Изотермические диаграммы давления паров двойных и тройных жидких смесей по упрощенному статическому методу. Кортюм, Фрейер (Isotherme Dampfdruckdiagramme binärer und ternärer Flüssigkeitsgemische nach einer vereinfachten statischen Methode. Kortüm G., Freier H.-J.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 12, 670—673 (нем.)

Упрощенным статич. методом определены данные о равновесии в системах бензол (I) — циклогексан (II), I — анилин (III) и II—III и в некоторых точках трехкомпонентной системы, образованной указанными компонентами, при постоянной т-ре 119,3°. Произведена термодинамич. проверка согласованности эксперим. данных по ур-ниям Редлиха-Кистера и Маргулеса. Коэфф. активности компонентов трехкомпонентной системы, рассчитанные по этим ур-ниям по константам для бинарных систем, отклоняются от коэфф. активности, найденных по эксперим. данным, в пределах 3—4%. В. К.

21933. Зависимость парциальных давлений компонентов системы толуол-2,2,4-триметилпентан от состава и температуры. Горбачев С. В., Кудряшов И. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 589—596

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 213), измерены парциальные давления паров компонентов смеси толуол-2,2,4-триметилпентан во всем диапазоне конц-ий при т-рах 20, 30, 40, 50 и 60°. Рассчитаны коэфф. ур-ния Дюгема-Маргулеса для различных т-р: 10,20, 30° $\alpha_2 = 0,2604$; $\alpha_2 = 0,5971$; 40° $\alpha_2=0,4512$; $\alpha_3 = 1,1423$; 50° $\alpha_2 = 0,7346$; $\alpha_3 = 0,7620$; 60° $\alpha_2 = 1,308$; $\alpha_3 = 0,9902$. Показано, что изотермы давления пара имеют отрицательные отклонения от идеальности, увеличивающиеся с повышением т-ры. Авторы объясняют это ослаблением ориентационного взаимодействия между молекулами и усилением дисперсионного эффекта. Установлено, что при 60° смесь имеет азеотропную точку. С. В.

21934. Исследование равновесия жидкость—пар в системах дикетен — уксусный ангидрид, дикетен — уксусная кислота. Динабург М. С., Порай-Кошиц Б. А., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 5, 548—552

Изучено равновесие жидкость — пар в системах дикетен — уксусный ангидрид (I) и дикетен—уксусная к-та (II) при давл. 50 *мм* рт. ст. Изучение проводилось в приборе типа Отмера (Othmer, Ind Engng Chem., 1943, **35**, 614—620); анализ смесей выполнялся рефрактометрически. Для сопоставления эксперим. данных с расчетными проведены проверочные определения давления пара чистых в-в в широком интервале т-р, результаты которых совпали с литературными данными (зависимость давления пара дикетена от т-ры в интервале 5—400 *мм* рт. ст. подробно изучена впервые). Сравнение опытных равновесных кривых с рассчитанными по эксперим. значениям давлений паров компонентов показало, что к I в отличие от II с достаточной для практических целей точностью применимы зависимости для идеальных систем. Ю. З.

21935. Ректификация идеальных трехкомпонентных смесей в предположении, что сопротивление массообмену создается только жидкостью. Рише (Rektifikation idealer Dreistoffgemische unter der Voraussetzung, daß der Widerstand des Stoffaustausches allein auf der Flüssigkeitsseite liegt. Rische Ernst A.), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 2, 90—96 (нем.)

Рассматривается изменение конц-ий по высоте колонны при ректификации идеальных трехкомпонентных смесей в предположении, что сопротивление массообмену создается только пленкой жидкости, а состав пара по сечению одинаков. Используются решения дифференциальных ур-ний процесса ректификации, предложенные ранее (Hausen H., Z. angew. Phys., 1952, 4, 41). Сравниваются ур-ния, описывающие ход процесса ректификации для случаев, когда сопротивление массообмену создается только в жидкой или только в паровой фазах. Эти случаи являются предельными. Показано, что в обоих случаях ход процесса ректификации описывается аналогичными ур-ниями. Решения, дающие изменение конц-ий компонентов по высоте колонны, отличаются только показателями степени. В случае, если сопротивление массообмену создается только пленкой жидкости, в процессе ректификации имеет место меньшее обогащение среднекипящим компонентом. На примере расчета разделения системы кислород — азот — аргон при давл. 1 *ата* показано, что ход процесса ректификации удовлетворительно описывается выведенными ур-ниями, если принять среднее геометрич. значение показателя степени из величин, соответствующих обоим предельным случаям. В. К.

21936. О теории превращений в молекулярных кристаллах. Янзен, Ветте (On the theory of transitions in molecular crystals. Jansen L., Wette F. W. de), Physica, 1955, **21**, № 1, 83—84 (англ.)

Авторы считают, что подобно низкотемпературным превращениям в галогенидах аммония переход от гранецентрированной куб. α-модификации к гексагональной плотноупакованной β-модификации в кристаллах, образованных двухатомными молекулами N_2, CO и O_2, обусловлен ориентационными эффектами (известно, что у α-кристаллов сферически-симметричных Ne, Ar, Kr, Xe переход не происходит). Как было показано (РЖХим, 1956, 15472), ориентационные силы в N_2 и CO определяют при $T \to 0°$ K ~15% всей энергии кристаллов. Это, с одной стороны, квадрупольная ориентация, дающая всегда отрицательный вклад, а с другой — анизотропия в лондоновских силах (γ), вклад которой может быть положительным. Конкуренцией этих факторов и

определяется переход, причем следует ожидать, что т-ра перехода тем выше, чем больше двадрупольный момент молекулы и чем меньше γ. Приводится таблица, подтверждающая это. Излагаются допущения, делающие возможным приближенную колич. трактовку вопроса. См. также РЖХим, 1955, 31222. В. У.

21937. Предварительное сообщение. Измерение удельной теплоемкости и теплоты превращения иодида серебра. Лизер (Vorläufige Mitteilung. Messungen der spezifischen Wärme und der Umwandlungswärme von Silberjodid. Lieser K. H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, 2, № 3—4, 238—240 (нем.)

В интервале 20—420° измерялась теплоемкость AgJ. Вблизи 150° найдена λ-аномалия c_p (β-α-переход). Для γ- и β-AgJ $c_p = 12 + 0{,}007T + \Delta c_p$ *кал/град моль* (1) (Δc_p — дополнительная теплоемкость разупорядочения, определяемая по $\Delta c_p = kE^2/2RT\ \exp(-E/2RT)$ (2)). Из опытных данных и ур-ний (1) и (2) найдена для γ- и β-AgJ энергия разупорядочения $E = 16$ *ккал/моль*. Для степени разупорядочения $\alpha = n/N = k\exp(-E/RT)$ (n — число пустых мест, N — число ионов одного знака) получено для 100° 0,35%, для 140° 1,1%. Т-ра превращения $\beta \rightarrow \alpha$-AgJ лежит в интервале 149,3—153,5°. Температурная зависимость теплоемкости α-AgJ не может быть удовлетворительно передана ф-лой вида $c_p = a + bT + cT^2$. Полученное для интервала т-р 220—320° ур-ние c_p (*кал/град моль*) $= 32{,}06 - 0{,}0786\,T + 1{,}1\cdot 10^{-4}T^2$ дает при $t = 420°$ 30,4 вместо измеренных 31,7 *кал/град моль*. Т. Р.

21938. Влияние силы тяжести на критические явления. Бер (Der Einfluß der Schwerkraft auf die kritischen Erscheinungen. Baehr H. D.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 6, 416—423 (нем.)

Рассмотрено влияние силы тяжести на $p-V-T$-измерения в крит. области (КО), исходя из классич. теории КО (Baehr H. D. Der kritische Zustand und seine Darstellung durch die Zustandsgleichung. Abh. d. Mainzer. Akad. Wiss. Lit. 1953, Math.-Naturw. Kl. Nr. 6). Получено дифференциальное ур-ние для распределения плотности вдоль прибора в приведенных величинах $dx = -(\partial\pi/\partial\xi)_\vartheta\, d\xi/\xi$ ($\pi = p/p_{кр}$, $\vartheta = \rho/\rho_{кр}$, $\vartheta = T/T_{кр}$, $x = ghp_{кр}/\rho_{кр}$). На основании литературных p—V—T-данных дано эмпирич. ур-ние крит. изотермы $\pi = 1 + 0{,}05\,(3\xi + 1)(\xi + 1)^3$, дающее в интервале $0{,}82 < \xi < 1{,}18$ отклонения не более $\pm 0{,}1\%$. С помощью этого ур-ния произведена оценка производной $(\partial\pi/\partial\xi)_\vartheta$ и получено выражение для распределения плотности $\xi(x)$, а также для зависимости ширины прямолинейного участка крит. изотермы $\Delta\xi$ от высоты прибора H. Таким образом, состояние внутри сосуда соответствует не какой-либо точке, а куску изотермы, точки которой представляют состояния системы по высоте прибора. Уровень $h = 0$ соответствует $\rho = \rho_{кр}$. Найдено выражение для распределения ξ выше $T_{кр}$ путем разложения $(\partial\pi/\partial\xi)_\vartheta$ в ряд в окрестности крит. точки ($\vartheta = 1$) с точностью до первого члена разложения $(\partial^2\pi/\partial\xi\partial\vartheta)_{кр}$, который оценивается также из опытных данных. Из полученных для $\xi(x)$ выражений следует, что в-ва с большим мол. весом более чувствительны к влиянию гравитации. Все полученные соотношения находятся в хорошем согласии с опытом. Б. С.

21939. О полиморфных превращениях родия. Рудницкий А. А., Полякова Р. С., Тюрин И. И., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 183—189

Разработан метод исследования температурной зависимости термо-э. д. с. родия с записью на пирометре Курнакова. Найдено, что при 1030 ± 5° происходит переход из α-фазы в β-фазу. Тепловой эффект перехода мал. Изучена зависимость от т-р дифференциальной термо-э. д. с. Rh в паре с Pt. Абс. термо-э. д. с. Rh положительна до 300°. Значения термо-э. д. с. плавно уменьшаются при повышении т-ры. При 1030° наблюдается скачок ввиду α — β-перехода. Э. д. с. Томсона имеет отрицательное значение в исследованном интервале т-р; при α — β-переходе она равна $-\infty$. В. Ф.

21940. Электропроводность жидкого кремния. Мокровский Н. П., Регель А. Р., Ж. техн. физики, 1953, 23, № 5, 779—782

Показано, что плавление кремния уменьшает его уд. сопротивление в 29 раз и изменяет знак температурного коэфф. сопротивления с отрицательного в твердом состоянии на положительный в жидком состоянии. Этот результат позволяет заключить, что плавление кремния связано с переходом его в металлич. состояние с соответствующим увеличением координационного числа. О. Г.

21941. Обмен атомов при конденсации молекулярного пучка. Девьенн (Échange d'atomes dans la condensation d'un jet moléculaire. Devienne Marcel), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 19, 1202—1203 (франц.)

С целью установления возможности реэмиссии атомов, конденсированных из молекулярного пучка под его действием, автор конденсировал молекулярный пучок Sb, содержащий радиоактивные атомы. При дальнейшей бомбардировке полученной таким образом радиоактивной Sb новым пучком, не содержащим меченых атомов, выясняется, что поверхность полости, в которой находится бомбардируемый слой (установку см. C. r. Acad. sci., 1952, 234, 80), становится радиоактивной. Указывается на необходимость установить, не вызывается ли этот эффект нагреванием. М. В.

21942. Конденсация молекулярного пучка на поверхности металла. Моргулис Н. Д., Гаврилюк В. М., Кулик А. Е., Докл. АН СССР, 101, № 3, 479—482

В связи с ранее проведенными исследованиями (РЖХим, 1955, 3378) методом радиоактивных индикаторов исследовано осаждение SrO и Sr на поверхностях прокатанного обезгаженного вольфрама, а также осаждение CsCl на поверхностях W, Mo и Ni. Использовались радиоизотопы Sr^{89} и Cs^{134}. Испарение $Sr^{89}O$ производилось из платинового испарителя при $\sim 1350°$ (плотность пучка у выхода $\sim 10^{14}$—10^{15} *моль/см²сек*). Коэфф. конденсации K определялся по активности осадка на металле из известного общего числа испарившихся молекул. K и распределение отраженных молекул практически не зависят от угла падения молекулярного пучка на поверхность металла (во всяком случае для углов от 0° до 80° к нормали). Для конденсации SrO на W K мал ($\sim 0{,}10$—$0{,}15$), нарастая при увеличении степени покрытия θ. Выше мономолекулярной степени покрытия K медленно возрастает, причем в области θ от 1 до 7 наблюдаются равномерные колебания с периодом порядка мономолекулярного слоя. Почернение коллектора вызывает значительное увеличение K. См. также РЖХим, 1953, 6256; 1954, 17878. В. Ф.

21943. Испарение капель некоторых органических жидкостей. Федосеев В. А., Полищук Д. И., Сб. Физ.-матем. фак. и н.-и. ин-та физики (Одесск. ун-т), 1954, 5, 83—94

Исследовано испарение капель бензола, толуола, этилового спирта и ксилола при изменении т-ры, скорости потока воздуха и содержания паров соответствующей жидкости в воздухе. Показано, что испарение капель этих жидкостей с качеств. стороны не отличается от испарения капель воды. При всех исследованных условиях испарения выполняется закон $ds/dt = \text{const}$

(s — поверхность капли, t — время). Характер зависимости скорости испарения капель от т-ры и скорости потока такой же, как и в случае испарения капель воды (Сб. физ.-матем. факультета и НИИ физики ОГУ, 1952, IV, 21, 33). Т-ра испаряющейся капли $T_к$ органич. жидкости повышается по мере ее испарения на несколько градусов. При повышении содержания паров данной жидкости в воздухе $T_к$ повышается, приближаясь к т-ре воздуха. Показано, что в случае испарения капель бензина закон $ds/dt = \text{const}$ не выполняется. Это связано с испарением более летучих фракций бензина и с уменьшением, вследствие этого, скорости испарения. Однако по мере повышения т-ры воздушного потока это отличие в испарении капель бензина сглаживается, и зависимость d^2 от t приближается к линейной (d — диаметр капли). Характер изменения $T_к$ изменяется по мере испарения капли. Если при низких т-рах среды $T_к$ растет по мере испарения, то при высоких т-рах она остается почти неизменной и повышается за время испарения только на 2—3 градуса. Значения коэфф. теплоотдачи не остаются постоянными для всех жидкостей. Для различных условий испарения коэфф. теплоотдачи могут различаться даже по порядку величины. О. Г.

21944. Состав ядер — существенный фактор в их образовании. Хиллерт (Nuclear composition — a factor of interest in nucleation. Hillert Mats), Acta metallurgica, 1953, **1**, № 6, 764—766 (англ.)

Произведено термодинамич. рассмотрение процесса образования ядер кристаллизации в бинарных сплавах при учете изменяющегося различия в составе ядер и материнского в-ва и в предположении независимости поверхностной энергии ядер от изменения их состава во время роста. Предполагается, что остальными факторами можно пренебречь. Графически рассмотрена зависимость состава ядер от изменения хим. потенциала компонентов сплава при кристаллизации. Указано на роль пересыщения в образовании ядер с составом, отличным от состава материнского в-ва, и на то, что уменьшение пересыщения во время кристаллизации приводит к изменению состава ядер. С развитой точки зрения рассмотрены эксперим. результаты некоторых работ. В. С.

21945. О переохлаждении однородных растворов жидкостей с ограниченной растворимостью. Данилов В. И., Соснина Е. И., Овсиенко Д. Е. Сб. науч. работ лаборатории металлофизики АН УССР, 1954, № 5, 10—14

Проведены опыты по изучению условий образования новой фазы в бинарных р-рах жидкостей с ограниченной растворимостью. Жидкости перед опытом тщательно очищались от примесей и производились измерения поверхностного натяжения на границе раздела насыщ. р-ров. Основные наблюдения проведены с системой анилин — вода. Равновесные т-ры растворения $t_р$ определялись с точностью до 0,3°. Образец вначале помещался в ванну с т-рой на 20—35° выше $t_р$ и затем переносился в другую ванну с т-рой на 0,3—5° ниже $t_р$. О появлении новой фазы судили по помутнению р-ра. Наблюдения показали, что во всех случаях интенсивное помутнение наступает при т-рах, отличных от $t_р$ на 1—2°. Слабое помутнение появляется при т-рах на 0,3° ниже $t_р$. При изучении температурной зависимости времени ожидания начала помутнения в интервале переохлаждения 0—5° не было обнаружено скачка в этой зависимости или в изменении интенсивности помутнения, которые могли бы указывать на резкую границу метастабильности. Подобные же результаты получены с системой фенол — вода. Авторы делают вывод, что для изученных жидких систем расслоение однородного р-ра на две фазы происходит при очень малых переохлаждениях, не превышающих 0,3°, причем ни очистка, ни применение больших перегревов не увеличивают переохлаждения. Л. Р.

21946. Влияние капиллярности на точку кипения воды. Лакханпал, Суд, Пури (Influence of capillarity on the boiling point of water. Lakhanpal M. L., Sud R. K., Puri Balwant Rai), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 160—161 (англ.)

Описан прибор для определения «темпертуры кипения» капиллярно сконденсированной влаги (под т-рой кипения авторы понимают т-ру, при которой давление пара капиллярно сконденсированной воды достигает атмосферного). С помощью этого прибора определены т-ры кипения воды, сконденсированной на силикагеле, сахарном угле, бентоните и др. при различных парц. давлениях пара. Показано, что если учесть изменения теплоты испарения с т-рой, то повышение точки кипения может быть вычислено с помощью ур-ния Кельвина для пор с радиусом более 10 А. Для более тонких пор вычисленные величины заметно больше найденных экспериментально. См. также РЖХим, 1954, 49574. М. Б.

21947. Распространение льда в системах, представляющих биологический интерес. II. Эффект растворенных веществ при больших скоростях охлаждения. Лусена, Кук (Ice propagation in systems of biological interst. II. Effect of solutes at rapid cooling rates. Lusena C. V., Cook W. H.), Arch. Biochem. and Biophys., 1954, **50**, № 2, 243—251 (англ.)

Исследовалась скорость образования кристаллов льда в конц. р-рах желатины, сахарозы и глицерина в зависимости от скорости охлаждения. Детально описан «динамический» дилатометр, позволяющий непрерывно измерять объем и т-ру образца при постоянной скорости теплопередачи. Результаты представлены кривыми замерзания и таяния, показывающими зависимость ΔV (изменение объема) от т-ры при различных конц-иях компонентов, в присутствии и в отсутствие добавленных солей. Показано, что образование кристаллов льда происходит в точке замерзания $T_з$ при малых скоростях охлаждения. Разность между $T_з$ и фактич. т-рой замерзания, т. е. крит. т-рой образования ядер (кристаллизации) $T_к$ (сообщение I, РЖХимБх, 1955, 13222, а также Dorsey N. E., Trans. Amer. Philos. Soc., 1948, **38**, 245) возрастает с увеличением конц-ии р-ра или скорости охлаждения. Добавление гексагональных кристаллов AgJ и $CaCO_3$ повышает $T_к$. Большие кристаллы льда образуются, если замерзание происходит выше $T_к$. Если замерзание происходит при $T_к$, образуются малые кристаллы, и часть воды может вовсе не замерзнуть (с 15 *M* глицериновым р-ром без AgJ подобный эффект имел место до —55°). Все это приводит авторов к заключению, что влияние растворенных в-в на $T_к$ и скорость роста кристаллов должны быть основными факторами, определяющими характер замерзания (распространения льда). С. Ф.

21948. К теории равновесия гетерогенных многокомпонентных систем. Палатник Л. С., Ландау А. И., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 1, 125—128

Вводятся в удобной математич. форме полные системы ур-ний, выражающие зависимость всех внутренних параметров термодинамич. системы (интенсивных и экстенсивных) от всех ее внешних параметров. С помощью указанных полных систем ур-ний правило фаз обобщается на случай термодинамич. систем как замкнутых, так и незамкнутых или частично замкнутых по внешним параметрам. Получена ф-ла, выражаю-

щая число интенсивных термодинамич. степеней свободы для всех перечисленных выше случаев. В предельном случае термодинамич. системы незамкнутой по всем внешним параметрам указанная ф-ла переходит в известное выражение Гиббса: $y = n - r + 2$. Дана геометрич. интерпретация полученных результатов на диаграммах равновесия и их сечениях. С помощью математич. выражений вводится понятие гиперконноды — геометрич. места точек на диаграмме равновесия или в сечении диаграммы равновесия, все точки которого соответствуют одним и тем же величинам давления, т-ры и конц-ий сосуществующих фаз. Гиперконнода представляет собой симплекс (или комплекс, состоящий из нескольких симплексов), вершины которого соответствуют фазам, находящимся в равновесии между собой. См. также РЖХим, 1955, 9191, 36862. Л. П.

21949. Картография многокомпонентных систем. **Пелто** (Mapping of multicomponent systems. Pelto Chester R.), J. Geol., 1954. **62**, № 5, 501—511 (англ.)

Предлагаются методы построения карт, на которые нанесен состав горных пород. Первый метод основан на классификации систем, в зависимости от природы и числа преобладающих компонентов. Положение горных пород на карте и границы классов определяются значением функции состава, выраженного особым способом. Во втором методе используется энтропийная функция в смысле теории информации. Ф. П.

21950. Произведение растворимости: константа пропорциональности. **Бишоп** (The solubility product: a proportionality constant. Bishop John A.). J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 11, 574—575 (англ.)

Излагается графич. способ представления произведения р-римости и обсуждаются методич. преимущества такого объяснения для студентов-инженеров. Н. А.

21951. Рабочие физико-химические диаграммы растворимости простых четырехкомпонентных систем. **Соколовский А. А.**, Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, № 10, 44—56

Рассмотрены преимущества и недостатки существующих методов построения диаграмм растворимости простых четырехкомпонентных систем. Детально разобран способ построения ортогональных проекций простых четверных систем в прямоугольных координатах при выражении конц-ии в вес. (мольных) %. Показаны детали графич. расчетов способом сечения прямоугольной диаграммы плоскостями, проходящими через координатные оси и лучи упарки. Метод прямоугольных координат рекомендуется в качестве метода построения рабочих диаграмм простых четверных систем. С. З.

21952. О сдвиге максимума (минимума) на диаграммах аддитивных свойств в бинарных системах. **Меерсон Л. А.**, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1955, № 8, 25—27 (рез. казах.)

Произведен расчет сдвига экстремальной точки (ЭТ) на диаграмме «состав — аддитивное свойство» в бинарной системе, в которой р-ция образования соединения протекает без изменения числа молей. Показано, что смещение ЭТ при изменении т-ры определяется соотношением температурного коэфф. исследуемого свойства и величиной константы равновесия. Величина смещения ЭТ не может являться мерой диссоциации образующегося соединения. Р. Л.

21953. Термографическое исследование некоторых алкоксисиланов в области фазового перехода от жидкого состояния к пару. **Крешков А. П., Елинек В. И., Смирёнкина И. П., Матвеев В. Д.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 2, 368—373

Работа проведена с целью идентификации т-р фазовых переходов у чистых кремнийорганических соединений (I). На пирометре Н. С. Курнакова исследованы некоторые I в области перехода «жидкость — пар». Т-ра измерялась медно-константановой термопарой, эталонами служили тетраизоамилоксисилан и тетрафеноксисилан. Установлено, что по характеру кривых нагрева можно с достаточной степенью точности судить о чистоте I. Форма и наклон остановки, соответствующей кипению I на кривой «т-ра — время», чувствительны к чистоте продукта. Л. Р.

21954. Взаимная растворимость жидких металлов и солей. I. Системы натрий — галоидные соли натрия. **Бредиг, Джонсон, Смит** (Miscibility of liquid metals with salts. I. The sodium — sodium halide systems. Bredig M. A., Johnson J. W., Smith Wm. T., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 307—312 (англ.)

Разработаны методы определения равновесия между жидким металлич. натрием и расплавленными солями натрия приблизительно до 1050°. Монотектики во всех четырех системах расположены лишь несколько ниже т-ры плавления чистых солей. Взаимная растворимость соли и металла в расплавах экспериментально определена приблизительно до 25 молекулярных % каждого компонента с обеих сторон двойной системы. Т-ры полной взаимной растворимости жидких фаз получены путем экстраполяции и во всех четырех системах лежат приблизительно при 1000—1100°. Установлено, что область расслаивания возрастает при замене аниона соли от фтора к иоду. Рассчитаны теплоты растворения солей в жидком металле по температурным коэфф. растворимости. В статье обсуждается также природа р-ров «металл — соль». Е. Б.

21955. О взаимодействии нитратов и нитритов металлов первой и второй групп периодической системы Д. И. Менделеева в растворах. 16. Исследование тройной системы из нитратов цезия, таллия и кадмия. **Проценко П. И., Рублева В. В. 17. Исследование тройной системы из нитратов рубидия, цезия и кальция.** **Проценко П. И., Белова З. И.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 2, 238—249

Сообщение 16. Визуально-политермическим методом исследованы системы: $CsNO_3 — TlNO_3$, $Cd(NO_3)_2 — (TlNO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2 — (CsNO_3)_2$, в которых соответственно обнаружены: непрерывные твердые р-ры; инконгруэнтно плавящееся соединение $Cd(NO_3)_2 \cdot 2TlNO_3$ с переходной точкой 105° и эвтектика (57 эквив. % $TlNO_3$ и т. пл. 95°); соединение $Cd(NO_3)_2 \cdot 2CsNO_3$, т. пл. 178° и эвтектики: 43,5 эквив. % $CsNO_3$, т. пл. 162,5° и 54,5 эквив. % $CsNO_3$, т. пл. 166°. В тройной системе четыре поля кристаллизации: $Cd(NO_3)_2$, изоморфной смеси $CsNO_3$ и $TlNO_3$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2CsNO_3$ и $Cd(NO_3)_2 \cdot 2TlNO_3$. Нонвариантные точки (состав в эквив. %): а) 31,0 $TlNO_3$; 17,2 $CsNO_3$, т. пл. 108°; б) 35,5 $TlNO_3$; 16,1 $CsNO_3$, т. пл. 84°. Сообщение 17. Исследованы двойные системы: $RbNO_3 — CsNO_3$, $Ca(NO_3)_2 — RbNO_3$ и $Ca(NO_3)_2 — CsNO_3$, в которых соответственно обнаружены непрерывные твердые р-ры и образование соединений 1 : 1. В системе $(RbNO_3)_2 — (CsNO_3)_2 — Ca(NO_3)_2$ три поля кристаллизации: $Ca(NO_3)_2$, твердого р-ра $Ca(NO_3)_2 \cdot RbNO_3$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$, твердого р-ра $RbNO_3$ и $CsNO_3$. Поле твердых р-ров $Ca(NO_3)_2 \cdot RbNO_3$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$ представляет собой широкую полосу («пояс»), разделяющую треугольник на три части. Этот тип диаграммы описан ранее (РЖХим, 1955, 5285). В описанных системах наблюдается стеклообразование, происходящее, по мнению авторов, по причине образования в расплавах комплексных соединений типа двойных солей. С. Р.

21956. Растворимость кислорода в воде. **Аллен** (Solubility of oxygen in water. Allen J. A.), Nature, 1955, **175**, № 4445, 83 (англ.)

Растворимость O_2 в дистилл. воде при 25° определена методом Винклера (Winkler L. W., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1888, **21**, 2843). Среднее из пяти измерений дало (с поправкой на давление) 8,07 ± 0,005 вес. ч. O_2 на 10^6 вес. ч. H_2O, что несколько отличается от общепринятого значения (8,38 ч. на 1 млн.) и подтверждает результаты работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 12377), так как ур-ние, приведенное в работе, дает для 25° 8,11 ч. на 1 млн. В. Ф.

21957. Растворимость костного минерала. I. Исследование растворимости синтетического гидроксилапатита. Левинскас, Ньюман (The solubility of bone mineral. I. Solubility studies of synthetic hydroxylapatite. Levinskas George J., Neuman W. F.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 164—168 (англ.)

Исследована растворимость гидроксилапатита (**I**) с Ca : P = 1,66, в р-рах 0,1 и 0,165 н. NaCl (**II**) и 0,165 н. KCl (**III**), в атмосфере N_2, при 24° и 37°, в присутствии $CHCl_3$, для элиминирования бактериального воздействия. Равновесие достигается за 1 сутки как со стороны недонасыщения, так и со стороны пересыщения. После 10 суток перебалтывания осадок отделялся на центрифуге (30 000 об/мин) и в р-ре определялись PO_4^{2-}, Ca^{2+} и pH. Растворимость **I** инконгруэнтна. Отношение Ca : P в р-ре меняется от 16, если в тв. фазе находится 100 *г* **I** на 1 *л* р-ра **II**, до 2, если в тв. фазе находится 0,01 *г* **I** на 1 *л* р-ра **II**. В р-ре **III** отношение Ca : P меньше, чем в р-ре **II**. При повышении отношения кол-ва твердой фазы к жидкой конц-ия Ca^{2+} резко увеличивается. Добавление $CaCl_2$ снижает равновесную конц-ию PO_4^{2-} и повышает pH. Добавление Na_2HPO_4 снижает pH и конц-ию Ca^{2+}. При добавлении HCl или NaOH конечное значение pH изменяется в сторону нейтральности за счет буферного действия **I**. С ростом pH переход в р-р обоих ионов снижается. Содержание Ca^{2+} выше в р-рах **II**, что вызвано способностью Na^+ поверхностно замещать Ca^{2+}. Соответственно PO_4^{2-} переходит в меньшем кол-ве. В. И.

21958. О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты. Янатьева О. К., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 6, 1119—1120

Исследована растворимость доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (**I**) и его смесей с кальцитом и магнезитом при т-рах 0,55 и 70° и парц. давл. (*p*) $CO_2 \approx 1$ *атм*, а также при т-ре 25° и $p_{CO_2} \approx 1$ и 0,0012 *атм*. Показано, что растворимость **I** падает с повышением т-ры. При т-рах ниже 65—66° и $p \approx 1$ *атм* **I** растворяется конгруэнтно; при т-рах выше 65—66° и том же давлении растворение **I** происходит с разложением на $CaCO_3$ и $MgCO_3$. При $p = 0{,}0012$ *атм* и 25° растворимость **I** имеет инконгруэнтный характер. Таким образом, растворимость как чистого доломита, так и любых его смесей с $CaCO_3$ при 25° и низком *p* представляет практически постоянную величину. Она отвечает (в 10^{-3} моля) 0,4 Ca, 1,02 Mg и 1,42 $(HCO_3)_2$ на 1000 *г* р-ра. К. К.

21959. Поверхностное натяжение и комплексообразование у нитратов различных металлов. Часть I. Кази (Interfacial tension and complex formation of metal nitrates. Part I. Kazi Hemlata), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 10, 763—764 (англ.)

Посредством измерения поверхностного натяжения водн. р-ров различных нитратов на границе с изоамиловым или *н*-бутиловым ацетатом (РЖХим, 1954, 14325; 1955, 18319—18333) установлено наличие комплексных ионов в смесях разб. водн. р-ров нитратов. KNO_3, NH_4NO_3 и $NaNO_3$ образуют 3 комплекса с нитратами Cu, Co, Ni, Cd и щел.-зем. нитратами (**I**), 4 комплекса с $Ce(NO_3)_3$ (**II**) и 7 — с $Th(NO_3)_4$ и $Be(NO_3)_2$ (**III**). $LiNO_3$ образует 3 или 2 комплекса с **I**, 4 или 2 с **II** и 7 или 4 с **III** в зависимости от конц-ии р-ра. $Th(NO_3)_4$ образует 7 комплексов с $Cd(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ и 4 с $Pb(NO_3)_2$. $Ce(NO_3)_3$ образует 4 комплекса с $Th(NO_3)_4$ и $Be(NO_3)_2$. По мере разбавления р-ров степень комплексообразования возрастает. Измерение поверхностного натяжения на границе с жидкостью, обладающей структурой с неустойчивой водородной связью, позволяет выявить молекулярные соединения, обнаруживающиеся на кривых состав — поверхностное натяжение резкими пиками. Л. А.

21960. Фазовые соотношения в системе окись натрия — трехокись урана — вода при 50 и 75°. Риччи, Лопрест (Phase relations in the system sodium oxide — uranium trioxide — water at 50 and 75°. Ricci John E., Loprest Frank J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2119—2129 (англ.)

Исследовано фазовое равновесие в системе Na_2O — UO_3 — H_2O при 50 и 75°. Найдено, что при 50°, кроме $NaOH \cdot H_2O$ и $UO_3 \cdot 2H_2O$, существуют 4 инконгруэнтно растворимые твердые фазы. При конц-ии UO_3 в р-ре 10—20 *мг/л* обнаружены промежуточные твердые фазы, содержащие два окисла: розовое гидратированное соединение (**I**), содержащее 5—6 ч. Na_2O на 1 ч. UO_3, существует в равновесии с 42,8—45,2 вес. % р-ром Na_2O; твердый р-р оранжевого цвета (**II**) (отношение Na_2O к UO_3 в пределах от 8 : 11 до 1 : 3) получается из **I** при разбавлении р-ра до содержания 0,0106% Na_2O; фаза, для которой $Na_2O : UO_3 = 1 : 6$ существует в равновесии с 0,00058 — 0,00014 вес. % р-ром Na_2O; понижение конц-ии Na_2O в жидкой фазе до 0,00012 вес. % ведет к образованию твердого р-ра с отношением $Na_2O : UO_3$ от 1 : 12 до 1 : 18. Диуранату $Na_2U_2O_7$ соответствует промежуточная точка в твердом р-ре в фазе **II**. Изотерма 75° была изучена только для конц-ий Na_2O в р-ре ~ 30 вес.%. При этом найдены такие же сочетания, природа и состав твердых фаз, что и при 50°. О. К.

21961. Исследование системы NH_4Cl — $BeCl_2$ — H_2O методом термометрического титрования и методом определения растворимости. Новоселова А. В., Пашинкин А. С., Семененко К. Н., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 3, 49—56

Методом термометрич. титрования в подробно описанном авторами приборе исследовалось взаимодействие между $BeCl_2$ и NH_4Cl в водн. р-ре. Результаты подтверждают ранее опубликованные данные (Purkayastha B. Ch., J. Indian Chem. Soc., 1948, **25**, 81) об образовании гидратированных ионов $BeCl_3^-$, $BeCl_4^{2-}$ и $BeCl_5^{3-}$. Исследование растворимости в системе NH_4Cl — $BeCl_2$ — H_2O при 20° показало, что растворимость $BeCl_2$, проявляющего значительное высаливающее действие по отношению к NH_4Cl, почти не меняется от присутствия хлорида аммония. Из результатов кристаллооптического исследования и рентгенографического анализа найдено, что донными фазами исследуемой системы при 20° являются только $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ и NH_4Cl. Ю. З.

21962. О нитритах серебра. Часть IV. Тройная система $Ba(NO_2)_2$ — $AgNO_2$ — H_2O при 21,0°. Нарделли, Кавалька, Брайбанти (Contributo alla conoscenza degli argentonitriti.— Nota IV. Sistema ternario $Ba(NO_2)_2$ — $AgNO_2$ — H_2O a 21,0°. Nardelli Mario, Cavalca Luigi, Braibanti Antonio), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 1-2, 161—168 (итал.)

Изучена тройная система $Ba(NO_2)_2$ — $AgNO_2$ — H_2O при 21,0°. Стабильные фазы этой системы $AgNO_2$; $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$; $Ba(NO_2)_2 \cdot AgNO_2 \cdot H_2O$. Последняя фаза, до сих пор не описанная в литературе, представляет собой превосходные бледные желто-оранжевые кри-

сталлы. Ее образование связано с определенными условиями. Обычно в условиях опыта образуется метастабильная кристаллич. фаза и соединения иного состава. Переход метастабильной фазы в стабильную легко осуществляется при внесении зародыша. $Ba(NO_2)_2 \cdot AgNO_2 \cdot H_2O$ — ромбич. кристаллы: простые формы *c* (001), *b* (010), *d* (012), *l* (102), *p* (111); $(a:b:c:) = 0{,}911 : 1 : 1{,}290$; *a* 7,77, *b* 8,52, *c* 10,98 Å; $(a:b:c:)_{рентг} = 0{,}912 : 1 : 1{,}289$; $\rho_{изм}$ 3,62, $\rho_{рентг}$ 3,66, $n = 4$ (3,95), ф. гр. — *Pcca*. Часть III см. РЖХим, 1955, 36848. Т. Х.

21963. Гетерогенные равновесия в системах из хлоридов и сульфатов лития и калия при 25° С. Дружинин И. Г., Янко А. П., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1955, № 6, 3—11.

Изучена растворимость при 25° в системах $LiCl - Li_2SO_4 - H_2O$ (I) и $KCl - K_2SO_4 - H_2O$ (II). Кривая растворимости системы I имеет ветви кристаллизации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ и $LiCl \cdot H_2O$; растворимость Li_2SO_4 резко уменьшается в присутствии LiCl. В эвтоническом р-ре содержится (в вес. %) 0,02% Li_2SO_4 и 45,52% LiCl. Изотерма растворимости системы II имеет ветви кристаллизации K_2SO_4 и KCl. В эвтонич. точке в р-ре содержится 26,13% KCl и 1,05% K_2SO_4, что хорошо согласуется с литературными данными. Л. А.

21964. Изучение равновесного состояния системы $Na_2S - Na_2CO_3 - H_2O$. Беремжанов Б. А., Увалиева А. А., Бектуров А. Б., Изв. АН КазССР, сер. хим., 1955, № 8, 50—53 (рез. казах.)

Исследована растворимость в системе $Na_2S - Na_2CO_3 - H_2O$ при 30, 60 и 80°. Равновесие при 30° устанавливалось в течение 4 час. Эвтонич. точки отвечают (в вес. %): 10,16 Na_2CO_3 и 16,32 Na_2S при 30°; 6,70 Na_2CO_3 и 25,4 Na_2S при 60°; 4,46 Na_2CO_3 и 25,81 Na_2S при 80°. Найдено, что растворимость Na_2CO_3 при каждой из т-р значительно уменьшается с увеличением конц-ии Na_2S, а в насыщ. р-ре Na_2S понижение растворимости Na_2CO_3 вызывается повышением т-ры. Для получения наиболее конц. щелоков Na_2S с возможно меньшим содержанием Na_2CO_3 авторы рекомендуют проводить горячее выщелачивание жидкого плава Na_2S при т-рах выше 80°. Г. Б.

21965. Дифференциальный термический анализ *n*-аминосалицилата натрия и гидразида изоникотиновой кислоты. Матту, Пиризи (Analisi termo-differenziale del p. amminosalicilato sodico e dell'idrazide dell'acido isonicotinico. Mattu Flavio, Pirisi Renzo), Chimica, 1953, **29**, № 7, 188—189 (итал.)

Даны кривые, полученные дифференциальным термич. анализом.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 4, 1897. G. A. Bravo

21966. О растворимости в воде солянокислых дибенамина и дибензилина. Харви, Никкерсон (A note on the aqueous solubilities of dibenamine and dibenzyline hydrochlorides. Harvey Stewart C., Nickerson Mark), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 2, 126 (англ.)

Путем добавления воды до помутнения к спиртовым р-рам солянокислых дибенамина (N, N-дибензил-β-хлорэтиламина) (I) и дибензилина (N-бензил-N-феноксиизопропил-β-хлорэтиламина) (II) определена их растворимость в водно-спиртовых р-рах. Определения проводились с помощью нефелометра и визуально. Показана прямолинейная зависимость lg *C* — отношение спирт — вода. Экстраполяцией полученных данных найдена растворимость в воде (в *мг/мл*): I — нефелометрически $5 \cdot 10^{-5}$, визуально $2 \cdot 10^{-5}$; II (соответственно) $1 \cdot 10^{-5}$, $2{,}5 \cdot 10^{-6}$. Установлено, что при содержании спирта в р-ре более 66% (объемн). для I и более 69% для II наблюдается резкое увеличение растворимости. С. В.

21967. Об ограниченной растворимости хлористого кремния в некоторых органических растворителях при низких температурах. Вольнов Ю. Н., Ж. физ. хим., 1954, **28**, № 8, 1382—1385

Изучено равновесие жидких фаз в системах, образованных $SiCl_4$ (I) с этиловым и пропиловым спиртами и ацетоуксусным и малоновым (II) эфирами. Во всех системах обнаружено расслаивание. В системе I — II найдена верхняя крит. точка растворения при т-ре —32°. Высказано предположение об образовании сольватов состава 1 : 3 и 1 : 2 (РЖХим, 1956, 897), мало растворимых в $SiCl_4$ и диссоциирующих с повышением т-ры. Л. А.

21968. Трехкомпонентные системы, включающие жидкую двуокись углерода. Франсис (Ternary systems of liquid carbon dioxide. Francis Alfred W.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1099—1114 (англ.)

Изучена совместная растворимость 261 органич. в-ва и жидкой CO_2 при комнатной т-ре. Исследования велись в автоклаве (Caldwell W. F., Ind. Eng. Chem., 1946, **38**, 572) емкостью 116 *мл*, имеющем оконце из стекла для наблюдения за жидкостью. Определялся уд. вес жидкой фазы при помощи стеклянных поплавков. Устновлено, что в газообразной фазе, за немногими исключениями, был чистый CO_2. Отсюда, по весу введенных в автоклав в-в и по наблюденному объему р-ра и уд. весу, вычислялось содержание CO_2 в жидкой фазе. Результаты для 464 изученных тройных систем приведены в таблице и нанесены схематически на 268 треугольных диаграммах. 127 в-в полностью смешиваются с жидкой CO_2 и в 9 системах растворимость CO_2 в чистом в-ве более 50%. На 21 диаграмме имеются по три отдельных бинодали, на 38 — бинодали связывают две стороны треугольника и, кроме того, имеется бинодаль вблизи третьей стороны, на 76 — по две отдельные бинодали, на 82 — кривые сильно вогнутые, что указывает на слияние двух бинодалей. В 29 системах в равновесии находятся одновременно три жидких фазы. Жидкая CO_2 как р-ритель обладает избирательными свойствами по отношению к бициклич. углеводородам. Г. С.

21969. Равновесие жидкость — жидкость в системе вода — третичный бутиловый спирт — третичный бутил-гипохлорит. Влияние температуры. Уэстуотер (Liquid phase equilibria in system, water-*tert*-butyl alcohol-*tert*-butyl hypochlorite Effect of temperature. Westwater J. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 1, 451—454

В дополнение к проведенным ранее (РЖХим, 1956, 12393) исследованиям авторы изучили равновесие жидкость — жидкость в системе H_2O — *трет*-C_4H_9OH- *трет*-C_4H_9OCl при 40 и 60°. Взаимная растворимость компонентов определялась методом «помутнения». На основании полученных данных на треугольной диаграмме были вычерчены «кривые растворимости» (бинодали). Положение коннод определялось путем рефрактометрич. анализа сопряженных р-ров (с использованием предварительно полученных калибровочных кривых). Было установлено, что в интервале 0—60° (с учетом полученных ранее данных для 0° и 20°) характер кривой растворимости практически не меняется. Крит. точка системы заметно смещается при изменении т-ры (43,8 вес % бутанола при 0° и 33,0% при 60°). Установлено, что содержание бутанола в солютропной смеси для интервала 0—60° уменьшается с повышением т-ры, проходит через минимум при 50° и повышается при 60° (22,7 вес. % бутанола при 0°, 13,8% при 20°, 5,8% при 40° и 6,7% при 60°). Для т-р 0; 20; 40; 60° получены эмпирич. ур-ния, позволя-

ющие вычислить (в вес. или мол. %) содержание бутанола в обоих сопряженных р-рах. С. Б.

21970. Анилиновая точка. Бонаури (Sul punto di anilina. Bonauguri E.), Riv. combust., 1953, **7**, № 11, 699—733 (итал.)

Указаны пределы применимости эмпирич. зависимостей — анилиновых точек (ASTMD 611-47T) — при изучении различных фракций нефти. Дано новое соотношение, основанное на определении крит. т-ры растворения тройных смесей: анилин (I)-гептан (II)-циклопентан, I-II-циклогексан, I-II-метилциклопентан и I-II-метилциклогексан. Найдена линейная зависимость $\lg(N/E)$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ (N/E — отношение мол. весов нафтеновой фракции к парафиновой в крит. состоянии, T — крит. т-ра растворения), причем $\lg(N/E) = -m \cdot 1/T + n$. Величина m как для нормальных, так и разветвленных парафинов равнялась 6565, n — соответственно — 19,29 и —20,099. Предложенное ур-ние позволяет графич. интерполяцией определить присутствие нафтенов в смеси насыщ. углеводородов.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 5474. H. L. Olin

21971. Использование трехкомпонентных жидких систем для противоточного распределения. Холлингсуэрт, Тайбер, Доберт (Use of three-component liquid systems for countercurrent distribution. Hollingsworth C. A., Taber J. J., Daubert B. F.), Science, 1954, **120**, № 3112, 306—307 (англ.)

Рассмотрены условия использования двух- и трехкомпонентных систем при противоточном распределении органич. смесей. Н. Е.

21972 К. Современное состояние криометрии. Дусе [Les aspects modernes de la cryométrie Doucet Yves-Louis (Mém. sci. phys. № 59), Paris, Gauthier-Villars, 1954, ii + 135 p., ill., 3 600 fr.] (франц.)

21973 Д. Кинетика конденсации и сублимации водяного пара на переохлажденных каплях. Ловлев С. П. — Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

См. также: Фазовые переходы 21746, 22163. Термодинамика: кристаллов 21687, 21761, 21764, 21765, 21775; жидкостей 21865. Ур-ния состояния 21878, 21887. Равновесия 22203, 22206, 22217, 22235. Физ.-хим. анализ систем: неорганич. 21834, 22201, 22205, 22233, 22234, 23064, 23066, органич. 22075, 22122. Приборы и методы 22868—22877. Др. вопр. 22072, 22087, 22088, 22124, 22164, 22190, 24501, 24506, 24537

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

21974. Приближение к стационарному состоянию в незамкнутых реакционных системах. Хирон (The approach to stationarity in open reaction systems. Hearon John S.), Arch. Biochem. and Biophys., 1954, **51**, № 1, 42—46 (англ.)

Для широкого класса биохим. р-ций внутри клетки кинетика может быть описана усредненным по объему клетки диффузионным ур-нием $dC/dt = Q + \lambda(C_0 - C)$, где C — усредненная по объему конц-ия в-ва, C_0 — его конц-ия вне клетки, λ — диффузионное сопротивление клетки по отношению к этому в-ву, Q — усредненная по объему скорость р-ции. Указывается, что время приближения к равновесию для большинства биохим. процессов обычно меньше $1/\lambda$. С. П.

21975. Применение ледяного калориметра в химической кинетике. Смит (Application of ice calorimetry to chemical kinetics. Smith Thor L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 385—388 (англ.)

Ледяной калориметр может быть применен для измерения кинетики медленных р-ций при 0°. Особенно успешно его применение в случае определения скорости гетерог. р-ций, для которых неприменимы обычные методы изучения кинетики гомог. р-ций. Единственный фактор, ограничивающий применение ледяного калориметра, заключается в том, что скорость передачи тепла от реакционной смеси в ледяную рубашку должна быть достаточно большой по сравнению со скоростью выделения тепла в ходе хим. р-ции. Описана конструкция калориметра и методика работы. В качестве примера описано определение констант скоростей гидролиза и алкоголиза уксусного ангидрида и ацетилирования волокон целлюлозы, а также определение теплоты растворения серной к-ты. Константы скорости отличаются не более чем на 5% от определенных ранее другими методами. А. Р.

21976. Тритиевый изотопный эффект при изомеризации циклопропана. Уэстон (Tritium isotope effect in the isomerization of cyclopropane. Weston Ralph E., Jr), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 988 (англ.)

Для проверки классич. представлений о механизме мономолекулярных р-ций изучен изотопный кинетич. эффект при изомеризации циклопропана (I), меченного тритием (0,5 *мкюри* на 1 моль), в пропилен (II) при 500°. Для измерения активности I, из смеси удалялся II поглощением р-ром $HgSO_4$. Отношение констант скоростей для C_3H_6 и C_3T_6 вычислялось из равенства $\varepsilon = 1 - k_T/k_H = -\lg S/\lg(1 - f)$, где S — отношение уд. активности I к моменту t и в начале опыта, а f — доля изомеризовавшегося I. При уменьшении давления от 700 до 0,4 *мм* рт. ст. величина 100 ε падает от 11—13 до 0,4. Эти данные подтверждают теорию Линдемана: при высоких давлениях кинетика определяется скоростью распада активных молекул с разрывом связей C—H, а при малых — скоростью активации путем соударений, где молекулы не разрушаются и нет изотопного эффекта, связанного с разрывом связей. С учетом разрыва связей C—H в одном из 5 эквивалентных положений из опытных данных вычисляется $k_T/k_H = 0,28$ для изомеризации меченого I. А. Б.

21977. Самообмен бора в боргидридах. Шапиро, Кейлин (Self — exchange of boron in boron hydrides. Shapiro I., Keilin B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2663 (англ.)

Обмен бором между нормальным и обогащенным B^{10} дибораном при 25° идет очень быстро со скоростью, одинаковой по порядку величины для дейтерного обмена между дибораном и гексадейтеродибораном (РЖХим, 1955, 7174). Однако не происходит обмена бором между нормальным и обогащенным пентабораном в жидкой фазе до 100° и в газовой фазе до 250°. При этой т-ре происходит заметное разложение пентаборана с образованием водорода и нелетучих твердых остатков. Эти данные согласуются со структурой диборана, состоящей из двух боринов, связанных мостом из двух водородов, и с механизмом р-ции, заключающимся в диссоциации диборана. Они подтверждают также структуру пентаборана в виде пирамиды с непосредственными связями B—B. А. Р.

21978. Рекомбинация и диспропорционирование этильных радикалов: влияние реакции $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$. Смит, Битти, Пиндер, Ле-Рой (Combination and disproportionation of ethyl radicals: influence of the reaction $H + C_2H_5 = C_2H_6$. Smith Moyra J., Beatty Patricia M.,

Pinder J. A., Le Roy D. J.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 5, 821—829 (англ.)

Изучена сенсибилизированная ртутью гидрогенизация C_2H_4 при комнатной т-ре (давление H_2 180—220, C_2H_4 0,75—20,5 *мм* рт. ст.). Аномальную величину отношения констант скоростей р-ции $2C_2H_5 \to C_4H_{10}$(3) и $2C_2H_5 \to C_2H_6 + C_2H_4$ (4) $k_4/k_3 = 0,17 - 0,61$, полученную ранее (Le Roy D. Y., Kahn A. J. Chem. Phys., 1947, **15**, 816; Moore W. J., Taylor H. S., J. Chem. Phys., 1940, **8**, 396) авторы объясняют р-цией $H + C_2H_5 \to C_2H_6$ (5). Исследование влияния интенсивности света (J_0), конц-ии Hg и конц-ии C_2H_4 на значение k_4/k_3 показало, что р-ция (5) существенна при высоких J_0, больших конц-иях Hg и малых конц-иях C_2H_4. Наиболее вероятно значение $k_4/k_3 = 0,15 \pm 0,1$, хорошо согласующееся с k_4/k_3, определенными другими методами. При малых J_0 и больших конц-иях C_2H_4 в продуктах р-ции обнаружен в небольших кол-вах гексан, образующийся, по мнению авторов, по р-циям: $C_2H_5 + C_2H_4 \to C_4H_9$ и $C_4H_9 + C_2H_5 \to C_6H_{14}$. С. П.

21979. Кинетика и механизм заторможенного распада парафиновых углеводородов и реакционная способность некоторых радикалов. Степухович А. Д. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 165—174

Изложены результаты опубликованных ранее работ автора. А. С.

21980. Кинетика окисления органических веществ в газовой фазе. Никлоз, Комб (Cinetique d'oxydation des substances organiques on phase gaseuse. Niclause Michel, Combe André), Rev. Inst. franç. pétrole, 1953, **8**, № 7, 311—354 (франц.)

Теоретический анализ в рамках механизма, предложенного для кинетики окисления в газовой фазе молекул RH. Продолжение цепи происходит по р-ции $R + O_2 \to RO_2$; $RO_2 + RH \to RO_2H + R$. Инициирование цепи происходит частично за счет бимолекулярной р-ции между RH и O_2, а частично за счет мономолекулярного термич. разложения RO_2H. Обрыв цепи связан с взаимодействием двух активных центров цепи, вероятно радикалов RO_2. При высоких конц-иях O_2 скорость р-ции согласно этому механизму будет зависеть сильно от конц-ии RH и только слегка от конц-ии O_2.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 7, 3766. Raymond Triedman

21981. Окисление метана в условиях адиабатического сжатия. Фурман М. С., Циклис Д. С., Докл. АН СССР, 1953, **91**, № 3, 597—598

С целью изучения влияния стенки на р-цию при высоких давлениях изучалось окисление CH_4 кислородом в условиях адиабатич. сжатия по методике, описанной ранее (Рябинин Ю. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, **23**, 461). В этих условиях р-ция окисления начинается лишь при т-рах выше 930°, тогда как обычно при давл. 200—300 *атм* заметная р-ция наблюдается уже при 400° (Фурман М. С., Ж. хим. пром-сти, 1946, № 1—2). Авторы делают вывод, что при медленном окислении CH_4 существенное значение имеет т-ра стенок реактора. З. М.

21982. Изотопный обмен меди между ее одновалентными и двухвалентными формами. Назаренко Ю. П., Крисс Е. Е., Укр хим. ж., 1955, **21**, № 3, 300—304

Обмен меди между Cu^+ и Cu^{2+} доходит до равновесия меньше, чем за 20 сек., требуемых для смешения р-ров и отделения выпадающего при этом осадка соли Cu (1+). Для обмена применяются р-ры CuCl или CuBr, насыщ. KCl или KBr, и такие же р-ры $Cu^{64}Cl_2$ или $Cu^{64}Br_2$, а также $Cu^{64}SO_4$, насыщ. тартаратом Na — K. Удаление растворенного O_2 не замедляет обмена, что опровергает предположение (Weiss J., J. Phys. Chem., 1951, **19**, 1066) о переносе электрона через O_2. При смешении CuBr + KBr и $Cu^{64}SO_4$ + NaOH + + тартарат обмен за то же время не доходит до конца; сравнительно медленно обмен идет между солью Cu(2+) и свежим осадком CuOH, но сильно ускоряется в присутствии аниона галогена, действие которого объясняется увеличением растворимости гидроокиси или тем, что галоген служит переносчиком электрона в образующемся комплексе. Активности солей Cu (1+) и Cu (2+) измерялись в виде осадка CuO. А. Б.

21983. Влияние цианида на скорость обмена Tl(1+) — Tl(3+). Пенна-Франка, Додсон (The effect of cyanide on the rate of the thallous-thallic exchange reaction. Penna-Franca Eduardo, Dodson Richard W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2651—2653 (англ.)

Исследован изотопный обмен между $TlClO_4$, меченным Tl^{204}, и $Tl(ClO_4)_3$ в р-рах $HClO_4$ и $NaClO_4$ в присутствии NaCN при т-ре 30,0° и ионной силе р-ров $\sim 0,5$. Скорость обмена подчиняется ур-нию: $\ln[(y - y_\infty)/(y_0 - y_\infty)] = -R(a+b)t/ab$ (y_0, y и y_∞ — активности Tl (1+): соответственно начальная, во время t и равновесная; a и b — конц-ии обменивающихся в-в; R — константа скорости обмена). Зависимость бимолекулярной константы скорости р-ции $k = R/ab$ (в f^{-1} час$^{-1}$) от отношения конц-ий $A = [\Sigma(CN)^-]/Tl(3+)]$ характеризуется кривой с минимумом ($k \approx 0,04$) при $A \approx 3,5$; при $A = 0$ $k_3 = 0,74$, а при $A > 3,5$ k растет приблизительно пропорционально A и достигает 46 при $A = 85$. k зависит от кислотности среды. При той же формальной конц-ии CN^- ($\sim 0,2\,f$) k в кислой среде в ~ 200 раз ниже, чем в щелочной. Предполагается, что тормозящее действие небольших кол-в CN^- связано с образованием неучаствующих в обмене комплексов по схеме: $Tl^{3+} + CN^- = TlCN^{2+}$ и $TlCN^{2+} + CN^- = Tl(CN)_2^+$. Ускоряющее действие относительно больших кол-в CN^- на р-цию обмена, повидимому, связано с образованием $Tl(CN)_3$, $Tl(CN)_4^-$ и, возможно, TlCN, $Tl(CN)_2^-$ и $Tl(CN)_3^{2-}$. Б. К.

21984. Реакции изотопного обмена америция. Кинан, Пеннеман, Сатл (Isotopic exchange reactions of americium. Keenan Thomas K., Penneman Robert A., Suttle John F.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 381 (англ.)

Поведение в водн. р-рах Am^{3+}, AmO_2^+ и AmO_2^{2+} изучалось на примере α-излучающего Am^{241} с помощью β-излучающего изотопа Am^{242m} ($t_{1/2} = 16,01$ часа). Am^{3+} отделялся от Am в высших валентных состояниях осаждением AmF_3 плавиковой к-той на носителе LaF_3. Найдено, что обмен между Am^{3+} и AmO_2^+ ничтожен при т-рах $\leqslant 100°$ при конц-ии к-ты $\leqslant 2,0$ ф и конц-ии ионов Am 0,03 ф в каждой форме. Предполагается, что нижний предел периода полуобмена составляет 200 час. 15-часовой период полуобмена наблюден при $\sim 165°$ и кислотности $\sim 0,2$ ф, а также при т-ре $\sim 90°$ и кислотности 5—10 ф. Уменьшение кол-ва Am (5+) в системе вследствие восстановления и диспропорционирования не позволили установить точные кинетич. параметры обмена. Обмен между AmO_2^+ и AmO_2^{2+} при конц-ии Am 10^{-3} ф происходит полностью за 1 мин. при 0° в 1,0 $HClO_4$. Хотя при изучении системы $Am^{3+} - AmO_2^+$ ион Am^{4+} в р-ре не был обнаружен, но можно предполагать его наличие в течение короткого времени по аналогии с обменом у Np, где в конечной стадии присутствуют ионы Np^{4+} и NpO_2^+. Бы-

стрый обмен между ионами AmO_2^+ и AmO_2^{2+} аналогичен обмену между NpO_2^+ и NpO_2^{2+} (**РЖХим, 1955**, 31247). И. Р.

21985. Механизм обмена газообразного водорода и водной щелочи. Уилмарт, Дейтон, Флурнуа (The mechanism of exchange of hydrogen gas and aqueous alkali. Wilmarth W. K., Dayton June C., Flournoy J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4549—4553 (англ.)

Исследована конверсия газообразного параводорода в водн. щелочи, а также обменные р-ции газообразных D_2 и HD в тех же условиях. Константа скорости конверсии параводорода в р-ре k' связана с константой скорости k, непосредственно вычисляемой из показаний манометра Пирани, соотношением: k'/k = общее число молей газа/число молей газа в р-ре. Константа k' представлена в виде: $k'=k^\circ(OH^-)+k_{H_2O}(H_2O)$. Для константы k° в области 80—110° получено выражение: $k^\circ = 4,7\cdot10^{13}/\exp(23800/RT)$ *л/моль мин.* Обмен D_2 с р-ром водн. щелочи протекает приблизительно с той же скоростью, что и конверсия параводорода. Анализ на D_2 и HD проводился на масс-спектрометре. Предложена схема р-ции: $D_2 + OH^- \rightarrow D^- + DOH$, $HOH + D^- \rightarrow OH^- + HD$. В 10 *M* H_2SO_4 при 120° после 5 час. обмен не обнаружен. В жидком аммиаке в присутствии NH_2^- при —50° обмен протекает очень быстро. Т. К.

21986. Механизм обмена газообразного водорода с растворами амида калия в жидком аммиаке. Уилмарт, Дейтон (The mechanism of the exchange of hydrogen gas with solutions of potassium amide in liquid ammonia. Wilmarth W. K., Dayton June C.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4553—4556 (англ.)

Вслед за изучением обмена и конверсии n-H_2 в р-рах водн. щелочи (см. пред. реф.) изучена скорость конверсии n-H_2 в р-рах KNH_2 в жидком NH_3 при —50° и обмен D_2 с этим р-ром. Применялась аппаратура, в которой KNH_2 приготовлялся и переносился в реакционную ячейку под вакуумом. Скорость конверсии n-H_2 пропорциональна конц-ням n-H_2 и NH_2^-; константа скорости равна $7,7\cdot10^3$ *л/моль мин.* D_2 и HD обмениваются с указанным р-ром со скоростью того же порядка, что и конверсия n-H_2. Авторы предполагают, что в качестве промежуточных форм могут участвовать гидратированные гидрид- или дейтерид-ионы. А. Р.

21987. Реакции обмена $SnCl_4$ с HCl и органическими хлоридами. Хауалд, Уиллард (Exchange reactions of $SnCl_4$ with HCl and organic chlorides. Howald Reed A., Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2046—2049 (англ.)

Установлен быстрый обмен хлора между HCl и твердым $SnCl_4$ при т-рах — 58 и —78°. Р-ция идет с энергией активации 3 *ккал/моль.* При —31° за 10 сек. на 25,9% протекает обмен хлора между HCl и жидким $SnCl_4$. В газовой фазе обмен между ними за 10 сек. протекает на 64—75%. Покрытие сосуда фтористыми углеводородами или ее обработка хлором тормозит обмен в газовой фазе. Ни при комнатной т-ре, ни при 200° в газовой фазе не найдено обмена хлора между $SnCl_4$ и CH_3Cl, $CH_3CHClC_2H_5$, CCl_4 и CH_3CCl_3. Обнаружен обмен на 70% за 5 мин. при 25° между жидким $SnCl_4$ и $(CH_3)_3CCl$. С заметной скоростью идет этот обмен и в газовой фазе при 25 и 190°. В сосуде без набивки константа скорости при 25° равна 0,2 *л/моль сек*, а энергия активации 3 *ккал/моль.* Набивка не оказывает заметного влияния на скорость обмена, что, по мнению авторов, указывает на гомог. характер обмена. Г. С.

21988. Гомогенная реакция между молекулярным водородом и ацетатом ртути. Халперн, Коринек, Питерс (Homogeneous reaction between molecular hydrogen and mercuric acetate. Halpern J., Korinek G. J., Peters E.), Research, 1954, **7**, № 2, S61 — S62 (англ.)

Замеченное ранее (РЖХим, 1955, 31256) явление активации H_2 при его взаимодействии с $Cu(OAc)_2$ изучалось в водных р-рах уксуснокислых солей Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Hg и Pb. Р-ция проводилась в автоклаве из нержавеющей стали при давлении H_2 13,6 *атм* и т-ре до 150°. Из всех изученных солей активной в отношении H_2 оказалась только $Hg(OAc)_2$ (I). При р-ции I с H_2 при 90° и давл. H_2 3,4 *атм* конц-ия I по ходу р-ции вначале падает по мономолекулярному закону, затем становится постоянной. Постоянство конц-ии I объясняется р-цией $Hg_2(OAc)_2 + H_2 \rightarrow 2Hg + 2HOAc$ ($K_2 = 8\cdot10^{12}\exp[-20700/RT]$ *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$), при наличии которой восстановление I не происходит. Авторы предлагают механизм р-ции, аналогичный предложенному ранее для р-ции $Cu(OAc)_2 + H_2$. З. М.

21989. Кинетика комплексообразования. III. Скорость разложения иона гексаамминхрома (3 +). Бьеррум, Ламм (Kinetics of complex formation. III. The rate of decomposition of hexammine chromium (III) ion. Bjerrum Jannik, Lamm Carl Göran), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 2, 216—220 (англ.)

Кинетика разложения нитрата гексаамминхрома (3+) в водн. р-рах измерялась спектрофотометрически при т-рах 25—68°. Древесный уголь незначительно катализирует р-цию. Скорость процесса не зависит от конц-ии ионов H^+. Энергия активации р-ции равна 26 *ккал/моль*, предэкспоненциальный множитель равен $10^{12,3}$ сек$^{-1}$. Пред. сообщ. см. Bjerrum J. и др. Proceedings of the Symposium on coordination Chem., 1953, 51. А. Р.

21990. Окисление сульфата закиси железа в кислых водных растворах кислородом воздуха. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 565—572

Окисление $FeSO_4$ при 70° в водн. р-рах H_2SO_4 при продувании воздуха через р-р ускоряется в присутствии $CuSO_4$ (1 — 10 *г/л*), особенно при повышении кислотности р-ра. Fe^{3+} замедляет р-цию, в присутствии $CuSO_4$ замедление р-ции добавкой Fe^{3+} слабее; т-ра (55— 83°) мало влияет на скорость р-ции. Б. З.

21991. Промежуточные стадии при окислении органических соединений перманганатом калия. Часть V. Окисление некоторых α-оксикислот пирофосфатом трехвалентного марганца. Ливсли, Уотерс (Stages in oxidations of organic compounds by potassium permanganate. Part V. Oxidations of some α-hydroxyacids by manganic pyrophospate. Levesley P., Miss, Waters William A.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 217—221 (англ.)

Кинетика окисления яблочной (I) и винной (II) к-т пирофосфатом Mn^{3+} изучалась методом, примененным ранее (РЖХим, 1955, 25813, часть IV, РЖХим 1956, 3434). Суммарное ур-ние процесса $I + 10Mn^{3+} + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + HCOOH + 10Mn^{2+} + 10(H^+)$; $II + 8Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow 3CO_2 + HCOOH + 8Mn^{2+} + 8H^+$. Образующиеся промежуточные радикалы не взаимодействуют с O_2 и не индуцируют окисления спиртов (РЖХим, 1956, 3434). Р-ция тормозится добавлением $MnSO_4$. Кинетич. данные, а также быстрое изменение окраски в начале процесса в случае окисления II указывают на промежуточное обратимое образование внутрикомплексной соли (III) Mn^{3+} с оксикислотой HOOCCH(R)OH, которая с константой скорости k_1 распадается по схеме $III \rightarrow CO_2 + Mn^{2+} + CHROH + H^+$. В этом предпо-

ложении для начальной скорости р-ции получается выражение: $\{d[Mn^{3+}]/dt\}^{-1} = 1/nk_1[Mn^{3+}]\{[H_2P_2O_7^{2-}]/K[\text{к-та}]+1\}$ (K — константа равновесия образования **III**, n — число эквивалентов Mn^{3+}, идущее на окисление оксикислоты сверх 2), хорошо описывающее наблюдаемую на опыте зависимость $d[Mn^{3+}]/dt$ от $[Mn^{3+}]$ и [к-та]. Аналогично **I** и **II** ведут себя молочная и гликолевая к-ты, в то время как β-оксимасляная к-та окисляется трудно. Д. К.

21992. Диэлектрические свойства альдегидов при автоокислении. Эме (Über das dielektrische Verhalten von Aldehyden bei der Autoxydation. Oehme Friedrich), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 1, 14 (нем.)

Измерения диэлектрич. постоянной (ε) при превращении ацетальдегида (I) в паральдегид (II) позволяют определять по ходу р-ции состав смеси (ε для I и II равны 21,6 и 14,8). Изучено изменение ε по ходу автоокисления воздухом 6 алифатич. альдегидов (гептиловый, каприловый, октиловый, нониловый, дециловый и метилнониловый) при 20°. Р-ция превращения альдегидов в жирные к-ты заканчивалась через 82 дня. Кривые изменения ε со временем для всех альдегидов, кроме децилового, характеризуются разгоном в начальный период р-ции. С. П.

21993. Новое представление о механизме автоокисления метилолеата, линолеата и линолената. Хан (A new concept on the mechanism of autoxidation of methyl oleate, linoleate, and linolenate. Khan N. A.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 12, 1149—1154 (англ.)

Показано, что единственными продуктами автоокисления метиллинолеата, линолеата и линолената при т-рах ниже 0° являются соответствующие мономерные моногидроперекиси, которые идентифицированы по продуктам восстановления их посредством $SnCl_2$. В составе гидроперекисей, полученных при окислении, обнаружены сопряженные изомеры гидроперекисей, образование которых, по мнению авторов, не может быть объяснено свободнорадикальным механизмом (Farmer E. H., Trans. Faraday Soc., 1946, **42**, 233). При автоокислении метиллинолеата не образуется изомерная перекись в положении 11 с изолированной *транс*-двойной связью, что также указывает на отсутствие р-ции O_2 с α-метиленовой группой с образованием свободных радикалов. Автор предлагает молекулярный механизм начальной стадии окисления олефинов, включающий переходный шестичленный комплекс, образующийся при соударении молекул олефина и O_2. На дальнейших стадиях окисления, по мнению автора, может осуществляться радикальный механизм р-ции за счет радикалов, образующихся при разложении перекисей. З. М.

21994. О кислотном катализе изотопного обмена водорода в среде жидкого бромистого дейтерия. Шатенштейн А. И., Жданова К. И., Виноградов Л. Н., Калиниченко В. Р., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 779—782

Изучался водородный обмен в органич. в-вах, растворенных в жидкой DBr в присутствии $AlBr_3$, обладающего высокой каталитич. активностью. В р-ре, содержащем $3\cdot10^{-4}$ молей $AlBr_3$ на 1 моль DBr, водород бензола при 20° обменивается на D неизмеримо быстро, тогда как в отсутствие $AlBr_3$, константа скорости обмена $k = 5\cdot10^{-8}$ сек$^{-1}$. Проведены предварительные опыты с 20 в-вами, содержащими галоид, нитро-, циан-, сульфо- или карбоксильную группу, а также с насыщ. углеводородами. Приводятся данные по обмену H в бензойной к-те, циклогексане (I) и метилциклогексане при разных конц-иях $AlBr_3$. Скорость обмена H в I приблизительно пропорциональна конц-ии $AlBr_3$. Измерение спектра комб. расс. продукта р-ции показало, что I частично изомеризуется в метилциклопентан. Р-ры углеводородов с третичным атомом углерода бесцветны в отличие от систем с D_2SO_4. Повидимому, в этих условиях не происходит образования карбониевого иона, и, следовательно, окисление метилового водорода не является необходимой стадией обмена H в насыщ. углеводородах. Обмен вызван только высокой кислотностью среды. А. Ш.

21995. Обмен между дейтерием и водородом в пара-положении в фенилалкиловых эфирах. Лауэр, Дэй (Deuterium-hydrogen exchange in the para position of phenyl alkyl ethers. Lauer W. M., Day J. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1904—1905 (англ.)

Исследовано влияние алкильной группы (CH_3, C_2H_5, $н$-C_3H_7, $(CH_3)_2CH$) на скорость изотопного обмена в *о*- и *п*-дейтерированных простых фениловых эфирах в кислой среде при 80 и 100°. Ароматич. эфиры, меченные D, получались из соответствующих Br-замещенных через ариллитий с последующим замещением Li на D. Меченый эфир (0,01 моля), разбавленный соответствующим немеченым эфиром, растворялся в лед. CH_3COOH (0,05 моля), содержащей H_2SO_4 (0,001 моля), и выдерживался определенный промежуток времени в термостате. Р-ция обмена прекращалась добавлением р-ра NaOH. Определение D, оставшегося в эфире, производилось путем анализа воды, полученной от сжигания эфира. Константы скорости р-ции изотопного обмена в пара-положении при 100° для анизола, фенетола, *н*-пропилфенилового эфира и изопропилфенилового эфира равны соответственно (в сек.$^{-1}\cdot10^4$): 3,0; 4,0; 4,0—4,1 и 7,2—7,7. Отношение скоростей обмена для *о*- и *п*-дейтероанизолов 0,52 при 100° и 0,33 при 80°. Изотопный обмен в кислой среде является электрофильной р-цией замещения. Влияние алкильных групп на скорость обмена аналогично влиянию этих групп в обычных электрофильных р-циях замещения. А. Г.

21996. Механизм бензидиновой перегруппировки. III. Перегруппировка n,n'-дидейтерогидразобензола. Хаммонд, Грандмейер (The mechanism of the benzidine rearrangement. III. The rearrangement of p,p'-dideuterohydrazobenzene. Hammond George S., Grundemeier Winston), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2444—2446 (англ.)

Скорость перегруппировки n,n'-дидейтерогидразобензола в бензидин (I) и дифенилин (II) в абс. спирте, содержащем HCl, при 0°, в отсутствие воздуха на 10% меньше, чем недейтерированного соединения. Отношения I : II в обоих случаях равны. Эти факты указывают, по мнению авторов, на то, что медленной стадией р-ции является образование второй сопряженной к-ты гидразобензола и не имеет места удаление протона от ядра гидразобензола. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 44437. Р. М.

21997. Изучение кинетики реакции между нитрометаном и гидроксильным ионом с образованием иона метазоната. Дру, Мак-Несби, Гордон (A kinetic study of the reaction between nitromethane and hydroxide ion to form methazonate ion. Drew Charles M., McNesby James K., Gordon Alvin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2622—2626 (англ.)

Кинетика взаимодействия нитрометана (I) с NaOH и влияние различных факторов на эту р-цию изучались спектрофотометрически по максимуму поглощения метазоната при 298 *мμ*. Коэфф. поглощения метазоната аммония при pH 11—11,5 и т-ре 0—45° определен в 17,840 *л/моль см*. Р-ция идет по второму порядку относительно I в исследованной области pH 9,8—12,5 и т-ре 0—45°. Относительно OH^- р-ция близка к нуле-

вому порядку при высоких и к второму при низких значениях pH. Положительный наклон кривой зависимости скорости р-ции от изменения ионной силы р-ра (достигаемого прибавлением NaCl) указывает на участие в качестве промежуточных в-в двух однозарядных ионов с одинаковым зарядом. Авторы считают, что полученные кинетич. данные свидетельствуют о протекании р-ции через образование *аци*-нитрометана по механизму $CH_3NO_2 + OH^- \rightleftarrows CH_2NO_2 + H_2O$ (1); $2CH_2NO_2^- \rightarrow C_2H_3N_2O_3^- + OH^-$ (2). Для р-ции (1) вычислено $\Delta H_1 = -7{,}3$ *ккал/моль*. Для р-ции (2) энергия активации рассчитана в 15,8 *ккал/моль*, предэкспоненциальный фактор $10^{8,04}$. А. Р.

21998. Изотопные эффекты в реакциях иона карбония. I. Определение относительной роли растворителя и отделяющейся группы. Л ь ю и с, Б у з е р (Isotope effects in carbonium ion reactions. I. Determination of solvent and leaving group participations. L e w i s E d w a r d S., B o o z e r C h a r l e s E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 791—793 (англ.)

Замедление сольволиза 2-пентилбромида (I) и 2-пентил-*n*-толуолсульфоната (II) при замещении всех β-H-атомов пентила дейтерием достигает следующих факторов k_H / k_D (в скобках указаны р-ритель и т-ра): **I** (HCCOH, 98°) 1,39, **II** (CH_3COOH, 98—58°) 1,55—1,64, **II** (HCOOH, 40—25°) 1,69—1,73, **II** (80%-ный C_2H_5OH, 58°) 1,40. По формуле $[\Delta = \Delta H^{\ddagger}_D - \Delta H^{\ddagger}_H = 2{,}3\, RT \lg (k_H / k_D)$ рассчитаны увеличения теплосодержания активного комплекса, вызванные дейтерированием, для указанных р-ций и для сольволиза 2-пентилхлоросульфита, изученного ранее (РЖХим, 1956, 19129). Практическая независимость Δ от т-ры (для каждого из р-рителей) указывает на то, что эффект связан только с изменением энергии активации сольволиза. Предполагается, что при образовании иона карбония сдвиг электронов связей β-C — H (сверхсопряжение) компенсирует в некоторой степени недостаток электронов у α-C-атома, при этом связи β-C — H ослабляются на 10—30%. Изученный изотопный эффект связан с меньшей нулевой энергией связи C — D по сравнению с связью C — H (на 1,140 *ккал* по расчетам авторов). Нуклеофильные р-рители и отделяющиеся (при сольволизе) группы сами компенсируют недостаток электронов у α-C-атома в переходном состоянии и, уменьшая роль сверхсопряжения, понижают Δ. Сравнение величин Δ дает возможность судить об относительной нуклеофильности различных р-рителей и отделяющихся групп. Б. К.

21999. Роль водорода в сольволитических реакциях. Л ь ю и с, К о п п и н г е р (The nature of participation of hydrogen in solvolytic reactions. L e w i s E d w a r d S., C o p p i n g e r G a l w i n M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4495—4496 (англ.)

Измерена скорость ацетолиза этан-α-хлор-α-*n*-толила нормального изотопного состава $CH_3C_6H_4CHClCH_3$ (I) с дейтерием в α-метиле $CH_3C_6H_4CHClCD_3$ (II) и в *n*-метиле $CD_3C_6H_4CHClCH_3$ (III) в присутствии ацетата Na для подавления обратной р-ции при 25—65°. Скорость р-ции с II и III меньше, чем с I. Изменение скорости изотопным замещением в месте, столь отдаленном от реакционного центра, не может быть связано с какими-либо ступенями одновременно идущей р-ции элиминирования, а качеств. сходство замедления с II и III противоречит предположениям, что H в α-метиле влияет только лишь путем образования ионов с гиперконъюгированными связями (Boozer C. E., Lewis E. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 6306; РЖХим, 1956, 19129; см. пред. реф.). Температурные зависимости отношения констант скоростей для р-ции с H- и D-соединениями объяснены предположительно разной прочностью олефинов или карбониевых ионов, образующихся в ходе р-ции, а также возможностью нескольких путей этой р-ции. При толковании результатов следует также учесть возможный обмен H на D в *n*-метильной группе промежуточного карбониевого иона. А. Б.

22000. Специфические эффекты при кислотном катализе ионообменными смолами. IV. Влияние ионов четвертичного аммония на гидролиз эфиров родственных структур. Р и с, Х а м м е т т (Specific effects in acid catalysis by ion exchange resins. IV. The effect of Quaternary ammonium ions on the hydrolysis of esters of related structure. R i e s z P e t e r, H a m m e t t L o u i s P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 992—994 (англ.)

Замещение 70% H^+-ионов в ионообменных смолах из полистиролсульфоновых к-т на ион четвертичного аммония (тетраметил-, тетра-*n*-бутил-, цетилтриметил-, метилтрибензиламмоний) влияет на каталитич. активность остающихся H^+ при гидролизе этилацетата, этилгексаната и метилфенилацетата. Р-ции проводились при 40° в 70%-ном водном ацетоне. Скорость гидролиза особенно значительно увеличивается, когда ион аммония и эфир имеют одинаковые структурные особенности (длинная цепь или ароматич. кольцо). Часть III см. РЖХим, 1956, 3460. Т. К.

22001. Реакции карбонильной группы. I. Кинетика и механизм кислотно-катализируемой альдольной конденсации бензальдегида и ацетофенона. Н о й с, П р а й о р (Carbonyl reactions. I. Kinetics and mechanism of the acid-catalyzed aldol condensation of benzaldehyde and acetophenone. N o y c e D o n a l d S., P r y o r W i l l i a m A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1397—1401 (англ.)

Спектрофотометрически (320—400 *мμ*) изучена кинетика конденсации бензальдегида (I) и ацетофенона (II) в уксуснокислых р-рах H_2SO_4, содержащих 4—10 *г/л* H_2O. В области конц-ий I $3 \cdot 10^{-4}$—0,01 *M* и конц-ий II 0,2—10^{-4} *M* в присутствии 0,7 *M* H_2SO_4 и 10 *г/л* H_2O скорость р-ции пропорциональна конц-иям I и II в первой степени; с повышением т-ры от 22 до 51° константа скорости второго порядка (κ_1) возрастает от $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $16{,}25 \cdot 10^{-3}$ *л/моль мин*. В этих условиях теплота и энтропия активации составляют 11,6 *ккал/моль* и —35 энтр. ед. В интервале конц-ий H_2SO_4 0,18—2,16 *M* между κ_1 и функцией кислотности H_0 (от —1,75 до —3,38) существует зависимость $\lg \kappa_1 + H_0 = -4{,}85$. Предполагается, что определяющей кинетику стадией является конденсация энольной формы II с протонированной формой I с образованием гидроксикетона, а не последующая дегидратация последнего. И. М.

22002. Реакции карбонильной группы. II. Роль промежуточного кетола в кинетике образования халкона. Н о й с, П р а й о р, Б о т т и н и (Carbonyl reactions. II. The role of the intermediate ketol in the kinetics of the formation of chalcone. N o y c e D o n a l d S., P r y o r W i l l i a m A., B o t t i n i A l b e r t H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1402—1405 (англ.)

С целью проверки предложенного (см. предыдущий реф.) механизма карбонильной конденсации исследовалось поведение промежуточного продукта кетола, 1,3-дифенил-3-окси-1-пропанона (III) под действием NaOH (0,01—0,02 *M*) в 90%-ном C_2H_5OH и под действием H_2SO_4 в водн. и безводн. CH_3COOH при 26°. В щел. среде III (конц-ия от $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ *M*) распадается с образованием I и II с кажущейся константой скорости первого порядка, равной $1{,}15 \cdot 10^{-1}$ мин.$^{-1}$ и дегидратируется с образованием халкона (IV) с уд. скоростью $k_3 = 3{,}1 \cdot 10^{-2}$ мин.$^{-1}$;

обе константы прямо пропорциональны конц-ии NaOH. Сравнение k_3 с полученной для этих условий бимолекулярной константой скорости конденсации **I** и **II** $4,5 \cdot 10^{-2}$ *л·моль*$^{-1}$ *мин.*$^{-1}$ подтверждает, что в щел. средах лимитирующей стадией прямой р-ции является конденсация **I** и **II** с образованием **III**. В кислых средах, кроме гидролиза до **I** и **II** (k_2) и дегидратации до **IV**(k_3), протекает этерификация **III** (k_E) с последующим отщеплением CH_3COOH и образованием **IV** (k_3'). По мнению авторов, в начале р-ции **IV** получается за счет прямой дегидратации (наблюдаемая константа $k' = k_3$), а затем за счет отщепления CH_3COOH от эфира ($k' = k_3'$). При конц-ии H_2SO_4 0,7 *M* в начале р-ций $k' = k_3 = 1,9 \cdot 10^{-2}$ мин.$^{-1}$, затем $k' = k_3' = 4,9 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ В безводн. CH_3COOH при 0,7 *M* H_2SO_4 k' достигает значения k_3' за время, равное 4% полупериода р-ции в этой среде, при содержании в системе 0,6 *M* H_2O это время составляет 40% полупериода р-ции в данной среде. Предельные значения k' зависят от H_0 по ур-нию $\lg k' + H_0 = -4,81$. При высокой конц-ии **II** (0,26 *M*; 0,95*M*) скорость конденсации приближается к скорости образования **IV** из **III** и аналогично изменяется во времени. Рассмотрена полная схема механизма р-ции. И. М.

22003. **Реакции между двуокисью углерода и аминоспиртами. II. Триэтаноламин. Йёргенсен, Фаурхольт** (Reactions between carbon dioxide and amino alcohols. II. Triethanolamine. Jǿrgensen Erik, Faurholt Carl), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1141—1144 (англ.)

Определена скорость р-ции $N(CH_2 \cdot CH_2OH)_3 + OH^- + CO_2 = N(CH_2CH_2OH)_2CH_2CH_2CO_3^-$ (**I**) $+ H_2O$. Р-р моноалкил карбоната триэтаноламина получен встряхиванием р-ра триэтаноламина и NaOH с воздухом, содержащим 30% CO_2. Разложение **I** предположительно протекает по двухступенчатому механизму $I \rightarrow N(CH_2CH_2OH)_2CH_2CH_2O^- + CO_2$; $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$. Определена константа равновесия р-ции $I + H_2O = N(CH_2CH_2OH)_3 + HCO_3^-$. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 51512. Р. Е.

22004. **Кинетика реакций хлординитротолуолов с нуклеофильными реагентами. Кейпон, Чапман** (Kinetics of the reactions of chlorodinitrotoluenes with nucleophilic reagents. Capon B., Chapman N. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 24, 683 (англ.)

Приведены бимолекулярные константы скорости р-ций 5-хлор-2,4-динитротолуола (**I**), 3-хлор-2,6-динитротолуола (**II**), 2-хлор-3,5-динитротолуола (**III**) и *трет*-бутил-5-хлор-2,4-динитробензола (**IV**) с пиперидином (при 20—40°) и анилина с **I** и **III** (при 40—60°) в 99,8%-ном этаноле. Теплоты активации для р-ций **I**, **II**, **III** и **IV** с пиперидином составляют 11,6, 14,9, 14,5 и 13,0 *ккал/моль* при логарифме предэкспонента (*л/моль сек*) для всех в-в, близком к 6,3. Теплоты активации для р-ций **I** и **III** с анилином равны 11,1 и 12,6 *ккал/моль* при логарифмах предэкспонента 3,5 и 3,6. Для константы скорости р-ции 3-хлор-6 нитробензола с пиперидином справедливо ур-ние $k = 10^{7,7} \exp(-22000 / RT)$, а с метилат-ионом ур-ние $k = 10^{10,9} \exp(-24500 / RT)$. И. М.

22005. **Порядок и механизм изотопных обменных реакций вторичных и третичных алкилбромидов в безводном ацетоне. Ру, Суорт** (The order and mechanism of the isotopic exchange reactions of secondary and tertiary alkyl bromides in anhydrous acetone. Roux L. J. le, Swart E. R.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1475—1479 (англ.)

Изучена зависимость скорости обмена брома в ацетоновых р-рах $LiBr^*$ разных конц-ий с изопропилбромидом (**I**), *трет*-бутилбромидом (**II**) и *н*-бутилбромидом (**III**). Обмен может идти по двум механизмам: S_N2 (бимолекулярному) $RX + X^* \xrightarrow{k_1} [X^* \cdots R \cdots X]^- \rightleftarrows RX^* + X^-$ и S_N1 (мономолекулярному) $RX \xrightarrow{k_2} R^+ + X^-$; $R^+ + X^{*-} \rightleftarrows RX^*$. Если обмен идет одновременно по обоим механизмам, то скорость его равна $k_1a + k_2\alpha ab$ (где *a*, *b* — конц-ии алкилбромида и LiBr, а α — степень диссоциации LiBr). При 40° обмен с **III** идет целиком по S_N2, а с **I** с небольшим участием механизма S_N1($k_1 < 2 \cdot 10^{-7}$ сек.$^{-1}$ и $k_2 = 44,3 \cdot 10^{-5}$ *л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$). С **II** оба механизма участвуют в равной доле при 0,01 н. LiBr ($k_1 = 32 \cdot 10^{-8}$; $k_2 = 6,05 \cdot 10^{-5}$). Из измерений при 20 и 60° найдены энергии активации (*ккал/моль*): по механизму S_N2 для **I** 20,0 и для **II** 21,8, а по механизму S_N1 для **II** 19,7. Для определения активности бромиды алкилов экстрагировались бензолом и активности бензоловой и ацетоновой фракций измерялись жидкостным счетчиком. А. Б.

22006. **Влияние солей пиридиния на скорость взаимодействия *н*-бутилсульфита и тионилхлорида. Джеррард, Портер, Уайвилл** (Influence of pyridinium salts on the rate of interaction of *n*-butyl sulphite and thionyl chloride. Gerrard W., Forter J. A., Wyvill P. L.), Research, 1955, **8**, № 7, S 35— S36 (англ.)

Скорость взаимодействия ди-*н*-бутилсульфита и тионилхлорида определялась в присутствии небольших кол-в *трет*-основных солей при 25° в отсутствие р-рителя. Кол-во тионилхлорида определялось отгонкой его при низком давлении и взвешиванием оставшегося сульфита. В отсутствие добавок р-ция идет медленно и подчиняется приблизительно 1-му порядку. В присутствии добавок скорость р-ции значительно возрастает и соответствует 2-му порядку в присутствии хлорида, бромида, гидросульфата пиридиния и хлорида бензилпиридиния, но не подчиняется 2-му порядку в присутствии иодида пиридиния и хлорида хинолиния. Р-ция катализируется как анионом, так и катионом. Отклонения от простого порядка р-ции объясняется образованием полигалоидных анионов. HCl несколько повышает скорость образования хлорсульфината, но по другому механизму. А. Р.

22007. **Механизм превращения вицинальных дигалоидов в олефины по реакции с иодид-ионом. Хайн, Брейдер** (The mechanism of the transformation of vicinal dihalides to olefins by reaction with iodide ion. Hine Jack, Brader W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 361—364 (англ.)

Найдено, что фторбромэтилен реагирует с KJ в метанольном р-ре с образованием фториодэтилена с константой скорости $5,6 \cdot 10^{-6}$ *л/моль сек* при 40°. На основании литературных данных принимается, что начальной стадией дегалоидирования этиленбромида, пропиленбромида и 1,2-дибромбутана с помощью ионов J^- является р-ция по механизму S_N2 с образованием бромиодидов, отдающих затем галогены, в отличие от 2,3-дибромбутанов, которые в основном дегалоидируются непосредственно. Авторы предполагают, что р-ция дегалоидирования включает образование промежуточного соединения, в котором один из атомов галогена связан одновременно с двумя атомами углерода. См. также РЖХим, 1954, 28702. А. Р.

22008. **Исследование влияния изменения pH, растворителя и концентрации солей на скорость реакции периодат — гликоль. Тейлор, Солдано,**

Холл (A survey of the effects of changes in pH, solvent and salt concentration upon the rate of the periodate — glycol reaction. Taylor Jay E., Soldano Benadetto, Hall George A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2656—2657 (англ.)

Исследовано влияние различных факторов на р-цию этиленгликоля с надиодной к-той. При 25° зависимость скорости р-ции периодат — гликоль от pH имеет максимум при pH 2,5—6,0. Кривая этой зависимости в кислом р-ре совпадает с кривой зависимости отношения конц-ии одновалентного иона периодата к общей конц-ии периодата от pH, а в основном р-ре не совпадает, что подтверждает интенсивное образование комплекса периодат — гликоль к основных р-рах. Прибавление к реакционной смеси этанола снижает скорость р-ции. При этом энергия активации (0,3—25,1°) снижается с 12 *ккал* в чистой воде до 8 *ккал* в 28%-ном этаноле и вновь повышается до 10 *ккал* в 45%-ном этаноле. Нейтральные соли щел. металлов при конц-ии выше 0,1 *M* заметно повышают скорость р-ции. Увеличение скорости пропорционально конц-ии соли. Небольшие кол-ва (0,003 *M* и менее) солей Co (2+) и Cu (2+) уменьшают скорость р-ции, связывая часть надиодной к-ты в форме осадка или комплекса. А. Р.

22009. Относительные скорости реакций гексаметилбензола и гексаэтилбензола с надбензойной кислотой. Андрюс, Кифер (The relative rates of reaction of hexamethylbenzene and hexaethylbenzene with perbenzoic acid. Andrews L. J., Keefer R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2545—2547 (англ.)

Отношение скоростей р-ций гексаметилбензола (I) и гексаэтилбензола (II) с надбензойной к-той (III) в хлороформном р-ре при 25° изменяется от 7,37 до 12,0 при изменении конц-ии III в исходном р-ре от 100 до 10%, в то время как отношение скоростей р-ций мезитилена и *симм*-триэтилбензола с III в этих же условиях составляет 1,48 при 100% III в исходном р-ре. Среди продуктов р-ции I с III найдены α,β-ненасыщ. карбонильное соединение и диацетилэтилен. Авторы делают вывод, что стерич. препятствия, создаваемые этильными группами в II, влияют на скорость р-ции значительно сильнее, чем их благоприятствующее действие на р-цию с нуклеофильными реагентами, подобными III. А. Р.

22010. Усовершенствованный метод приближенного решения уравнений пламени для случая простых химических реакций. Уайлд (Improved approximate solutions of flame equations for flames governed by simple chemical reactions. Wilde Kenneth A.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 10, 1788 (англ.)

Приближенное решение ур-ния распространения пламени $(dG/d\theta)\,\mu^{-2}(1-\varepsilon)/(\theta-G)\exp(-E/RT)$, собственным значением которого является безразмерная массовая скорость пламени $\mu = M(c_p/B\rho\lambda)^{1/2}$, дается для случая мономолекулярной р-ции A → B (G — доля B в массовом потоке, ε — его молярная конц-ия, $\theta = (T-T_0)/(T_f-T_0)$, где T_0 — начальная т-ра, T_f — адиабатич. т-ра пламени, M — массовая скорость потока, c_p — теплоемкость, ρ — плотность, λ — теплопроводность, B в ф-ле для μ — кинетич. частотный фактор). При условии равенства коэфф. диффузии и температуропроводности $D\rho c_p/\lambda = 1$, $\varepsilon \equiv D$. Интегрирование ур-ния по частям дает $\mu^2 = \int_0^1 f(\theta)\,d\theta / (1/2 - \int_0^1 G d\theta)$, решение которого может быть получено двумя способами: либо принимая зависимость распределения т-ры от состава в виде $G = \theta^{n+1}$ (Hirschfelder, Curtiss, Campbell, Fourth Symposium on Combustion; либо, используя понятие т-ры воспламенения, $\theta_i = (T_i - T_0)/(T_f - T_0)$. Оба решения приводятся для различных значений $\tau_i = E/RT_f$ и сравниваются с приближенными решениями других авторов. А. С.

22011. Влияние паров воды на границы воспламенения метанола в воздухе. Дворжак, Рейзер (Vliv vodnich par na hranice zápalnosti methanolu ve vzduchu. Dvořák Karel, Reiser Arnošt), Chem. listy, 1955, **49**, № 4, 467—472 (чеш.)

Предложено простое устройство для установления границ воспламенения паров жидких в-в. Устройство состоит из взрывной трубки, циркуляционного насоса, выпарного устройства и вакуумного насоса. Пар пропускают во взрывную трубку, т-ру которой поддерживают при 100° паровым кожухом. В трубке имеется искровое устройство для зажигания смеси. В этой аппаратуре авторы исследовали нижний и верхний пределы воспламенения смеси паров метанола и воды с воздухом. На основании предположений: 1) смесь горит, когда образующееся тепло р-ции в определенном кол-ве смеси является достаточным для ее подогрева до т-ры воспламенения; 2) инертная составная часть изменяет только тепловую емкость смеси; 3) отношение тепла р-ции к теплоте воспламенения остается вдоль отдельных участков граничной кривой постоянным, авторы сделали выводы о том, что нижняя и верхняя предельные кривые могут быть представлены как прямые линии. Вычисленные значения в ряде случаев хорошо согласуются с эксперим. данными. Метод не может быть применен для CH_4. В. К.

22012. Влияние поверхности стенок на распространение пламени в этилено-воздушных смесях. Хор, Линнетт (Effect of solid surfaces on the propagation of flame through ethylene-air mixtures. Hoare M. F., Linnett J. W.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 195—202 (англ.)

Влияние стенок на распространение пламени (РП) в этиленовоздушных смесях исследовалось по зависимости миним. радиуса трубы $r_{пред}$, в которой возможно РП, от состава смеси; по предельной скорости потока при обратной вспышке в трубе и по составу продуктов сгорания при воспламенении в малых объемах. Миним. значение $r_{пред} = 0{,}93$ *мм* соответствует смеси, содержащей 7,7% C_2H_4, с максим. скоростью горения V_b. Однако $r_{пред}$ не есть однозначная функция скорости пламени; одинаковое $r_{пред} = 1{,}22$ *мм* соответствует смесям с 5 и 9,5% C_2H_4 с V_b 43,5 и 48 *см/сек*. Смесям, содержащим 6 и 9% C_2H_4, для которых $V_b = 56$ *см/сек*, соответствует $r_{пред} = 1{,}03$ и $r_{пред} = 1{,}12$ *мм*. По измеренным значениям предельной объемной скорости потока V, при которой происходит обратная вспышка в трубе радиуса R, определяется крит. градиент скорости $v_g = 4V/\pi R^3$ сек.$^{-1}$, зависящий только от состава смеси, с максимумом у 7,7% C_2H_4, и одинаковый для стекла и стали. Величиной V_b/v_g' определяется расстояние от стенки, на котором проявляется ее влияние на скорость пламени. Миним. значение V_b/v_g' 0,46 *мм* соответствует смеси с 7,5% $C_2H_4 \cdot V_b/v_g < r_{пред}$; обе величины неодинаково изменяются с составом смеси. Для исследованных смесей C_2H_4 и других газов (Holm, Philos. Mag., 1932, **14**, 18; 1933, **15**, 329), $r_{пред}$ уменьшается с повышением V_b по линейному закону. При зажигании смеси искрой в трубе диам. 5 *мм* доля несгоревшего C_2H_4 минимальна для 7% C_2H_4 с максим. т-рой сгорания и растет не только с обогащением, но и с обеднением смеси. Это объясняется угасанием пламени в прилегающем к стенке

кольцевом слое, толщина которого Δr, вычисленная по несгоревшей доле C_2H_4, составляет от 0,09 *мм* для 6,97% до 0,48 *мм* для 5,24% C_2H_4. Т-ра сгорания, вычисленная по фактич. составу продуктов с учетом неохваченного пламенем слоя Δr, совпадает с т-рой, вычисленной на основе термодинамич. равновесий. А. С.

22013. Об условиях самовозбуждения поющего пламени. Неймарк Ю. И., Аронович Г. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 5, 567—578

Рассмотрены малые колебания диссипативных систем: звучащая трубка — подводящая трубка, связанных между собой через пламя. В рассмотрение вводится феноменологич. время запаздывания горения (горение происходит спустя некоторое время после истечения горючего из подводящей трубки). Последовательно представляя звучащую систему в виде: двух резонаторов, резонатора — подводящей трубки с распределенными параметрами и двух трубок с распределенными параметрами, авторы исследуют устойчивость этих схем методами D-разбиения (Уч. зап. Горьк. гос. ун-та, 1950, **14**, 191). Полученные качеств. результаты (зависимость возбуждения поющего пламени от длины подводящей трубки, влияние затухания, влияние положения пламени в звучащей трубе и др.) находятся в согласии с экспериментом. Колич. проверка теории не производилась. А. Г.

22014. Образование ортостанната цинка при реакции в твердой фазе. Александре-Феррандис, Гарсия-Вердуч (La formacion del ortoestannato de zinc por reaccion en estado solido. Aleixandre Ferrandis V., García Verduch A.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 3, 189—202 (исп.; рез. англ.).

Изучена скорость р-ции между твердыми ZnO и SnO_2 при 900—1150°. При 1085° среди продуктов р-ции (за 49 час.) обнаружены только Zn_2O_4S и следы SnO_2 Из эксперим. данных по температурной зависимости скорости р-ции рассчитаны энергия активации процесса 74700 *кал/моль* и предэкспоненциальный множитель $6{,}6\cdot 10^2$ *моль см*$^{2-}$ *сек*$^{-1}$. По мнению авторов, полученные ими результаты показывают, что основными стадиями р-ции являются диффузия ионов Zn^{2+} в ZnO и перенос в-ва, осуществляемый диффузией ZnO через образовавшийся $SnZn_2O_4$. А. Ш.

22015. Влияние поверхностных реакций на образование природных и синтетических фосфатов кальция. Хайек (Der Einfluß von Oberflächenreaktionen auf die Bildung natürlicher und synthetischer Calciumphosphate. Hayek Frich), Z. Naturforsch., 1955, **10в**, № 7, 420—421 (нем.)

Рассматривается возможность образования, при pH несколько > 6, фосфатов Ca, отличающихся по составу от стабильного в этой области гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (I). На основании кристаллографич. данных, автор считает, что при таком pH образование $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_4(HPO_4)(PO_4)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$ с пространственной решеткой I может произойти в результате адсорбции на поверхности мелкодисперсного I ионов HPO_4^{2-} или HCO_3^-, сопровождающейся поверхностными р-циями, формально аналогичными ионному обмену (напр., $3Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2HPO_4^{2-} = 10Ca_3(PO_4)_2 + 4OH^- + 2H_2O$) и протекающими особенно легко ввиду развитой поверхности I. М. С.

22016. Изучение реакций между газами и твердыми веществами. II. Сульфатирующее окисление осажденных сульфидов. Леммерлинг, Ван-Тиггелен (Contribution à l'étude des réactions entre gaz et solides. II. Oxydation sulfatante de sulfures précipités. Lemmerling J., Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 7—8, 470—483 (франц.)

Сульфиды Cu, Co, Ni и Zn, полученные осаждением сероводородом из р-ра солей $CuSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $NiSO_4$ и $ZnSO_4$, реагируют с O_2 в интервале т-р 150—300° с образованием только сульфатов. Лишь при более высоких т-рах образуются окислы металлов и SO_2. Скорость р-ции при 150—300° и давл. 5—35 *мм* рт. ст. описывается ур-нием: $V = k\,[O_2]/\{1 + k'\,[O_2]\}$, где $[O_2]$ — давление O_2, k и k' — константы. Первой стадией р-ции, по мнению авторов, является активированная адсорбция O_2 на поверхности сульфида, второй стадией — р-ция O_2 с сульфидом с образованием сульфата. Энергия активации первой стадии равна для CuS 28,0; CoS 27,0; NiS 28,0, ZnS 24,0 *ккал/моль*, а второй стадии соответственно: 17,0; 18,0; 21,0 и 19,0 *ккал/моль*. Способ осаждения сульфидов не влияет на энергию активации, но влияет на абс. скорость процесса их сульфатирующего окисления. Сообщение I см. Van Tiggelen A. и др., Bull. Soc. chim. belge, 1952, **61**, 651—682. Ю. К.

22017. О восстановлении окиси цинка газообразными веществами. Бьерлинг (Treatise on the gaseous reduction of zinc oxide. Björling G.), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 6-7, 319 (англ.)

Краткое сообщение об опытах по восстановлению ZnO, а также окислов Pb, Cd и Sn циркулирующими H_2 и CO. Скорость восстановления пропорциональна корню квадратному из парц. давления восстанавливающего газа. При восстановлении H_2 энергия активации 14—20 *ккал/моль*, при восстановлении CdO окисью углерода энергия активации 5,3 *ккал/моль*. Предполагается, что скорость восстановления (за исключением восстановления CdO окисью углерода) определяется скоростью хим. адсорбции восстанавливающего газа на поверхности окисла. С. К.

22018. Влияние кобальта на высокотемпературное окисление никеля. Фредерик, Корнет (The effect of cobalt on the high temperature oxidation of nickel. Frederick S. F., Cornet I.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 6, 285—291 (англ.)

Изучено окисление кислородом воздуха карбонильного Ni высокой чистоты, спектрально чистого Co, а также их сплавов при 800—1400°. Найденные значения скорости окисления чистого Ni несколько меньше значений, приводившихся ранее в литературе. Константа скорости вычисляется по параболич. закону: $k_p = (W_f - W_0)^2 / A^2 t$, где W_0 и W_f — начальный и конечный вес образца, A — поверхность образца, t — время опыта. Скорость окисления Ni медленно возрастает с увеличением содержания Co до 11%. Более резкое возрастание скорости окисления наступает начиная с 11% Co, еще более резкое — при 60% Co в сплаве. Энергия активации окисления чистого Ni 51 *ккал/моль*; малые добавки Co снижают ее до 48 *ккал/моль*. Начиная с 40% Co в сплаве энергия активации окисления сплавов при увеличении процента Co быстро падает вплоть до 28,8 *ккал/моль* для чистого Co. Полученные данные согласуются с электронными представлениями о механизме окисления металлов, согласно которым добавка металла той же валентности не должна оказывать большого влияния на скорость окисления (Kubaschewski O., Hopkins C. E., Oxidation of metals and alloys. New York, Academic Press, Inc., 1953, p. 31—32, 44, 68—69, 120—125, 162—163, 176—177, 197—199). О. К.

22019. Кинетика поверхностных реакций металлов. I. Железо. Соуардс, Хаккерман (Kinetics of surface reactions of metals. I. Iron. Sowards Donald M., Hackerman Norman), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 6, 297—303 (англ.)

Изучена р-ция Fe с разб. водн. р-рами CH_3COOH при 20, 34 и 41° и вариации pH от 3,4 до 7. Опыты проводились в замкнутой системе путем опрыскивания металла р-ром в атмосфере N_2. Образцами служили полированные пластинки из железа Армко чистоты 99,9%. Глубина превращения, измеряемая по убыли веса образца после растворения образующейся на его поверхности пленки в 10%-ной H_2SO_4, пропорциональна времени экспозиции. Скорость р-ции растет с увеличением кислотности, скорости потока жидкости и содержания O_2 в атмосфере, а также с повышением т-ры, и зависит от характера образующихся на металле продуктов коррозии. Сначала образуется черная прозрачная пленка магнетита, не обладающая защитными свойствами, затем на ней появляются коричневые пятна пленки окиси железа. Результаты истолкованы на основе предположения о дефектной структуре пленки. И. Т.

22020. Поверхностное взаимодействие между металлическим никелем и растворами этилендиамина. Килен, Андерсон (Surface interaction between metallic nickel and ethylenediamine solutions. Keelen Thos L., Anderson Robbin C.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 881—885 (англ.)

Измерены скорости растворения металлич. Ni в щел. р-рах этилендиамина (I), диэтилентриамина (II) и триэтилентетрамина (III) в H_2O или в CH_3OH. Р-ция проводилась в колбе с притертой пробкой, в которую наливался р-р амина и засыпалась навеска порошка Ni со средним размером частиц 7 μ, полученного из карбонила Ni. Периодически отбирались пробы р-ра, в которых конц-ия Ni-аминового комплекса определялась спектрофотометрически. Скорость растворения Ni, наибольшая при pH 8,9, падает с ростом pH. Кислород в растворенном виде или в составе пленки окиси Ni тормозит р-цию. Добавление H_2O к р-ру CH_3OH ускоряет растворение Ni, с оптимумом влияния при 3—4% H_2O. С увеличением конц-ии амина скорость р-ции возрастает. Адсорбция амина на Ni, при помещении порошка Ni в бензольный р-р амина, увеличивает скорость р-ции вдвое. При одинаковой равновесной конц-ии иона Ni в р-рах I, III и II скорости растворения Ni в них относятся, как 3 : 2 : 1. По мнению авторов, поверхностная р-ция окисления Ni протекает с участием адсорбированных H_2O (или CH_3OH) и амина. И. Т.

22021. Поверхностное окисление сернистого молибдена. Росс, Сасман (Surface oxidation of molybdenum disulfide. Ross Sydney, Sussman Alan), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 889—892 (англ.)

При нагревании на воздухе до 85° измельченный сернистый молибден, полученный из природного молибденита, подвергается окислению : $2MoS_2 + 9O_2 + 4H_2O = 2MoO_3 + 4H_2SO_4$. Кол-во MoO_3 определяется колориметрически, сульфат и к-та весовым и потенциометрич. методами. Для образцов с уд. поверхностями 2,8—17,0 *м²/г* кол-во окисленного MoS_2 пропорционально величине поверхности и соответствует окислению одного поверхностного мономолекулярного слоя. Образовавшийся оксидный слой защищает сульфид от дальнейшего окисления при комнатной т-ре и сильно замедляет окисление при 100°. Скорость окисления возрастает с увеличением относительной влажности воздуха, уменьшением размеров частиц и облегчением доступа влажного воздуха к их поверхности И. Т.

22022. Реакция между серебряными сплавами и серой в минеральном масле I. Кинетика. Фоли, Болтон, Моррилл (The reaction of silver alloys with sulfur in mineral oil. I. Kinetics. Foley R. T., Bolton M. J., Morrill W.), J. Electrochem. Soc., 1953, **100**, № 12, 538—542 (англ.)

Изучены р-ции между серой, содержащейся в минер. масле, и 33 различными однофазными бинарными сплавами Ag с Al, Sb, Pb, Cd, In, Mg, Pd, Mn, Sn, Zn, Tl, содержащими 0,4—30% второго компонента и представляющие собою твердые р-ры. Скорости р-ции измерялись по привесу пластинок, помещавшихся на различные сроки (до 1000 час.) в р-р минер. масла, содержащего добавку бензольного р-ра элементарной S (с содержанием S 2 *мг/мл*) при 60°. Для всех сплавов, за исключением Ag-Tl, ведущих себя как чистое Ag, кинетич. кривые имеют сходный вид — быстрое увеличение веса в начальной стадии и дальнейший медленный привес, линейно зависящий от времени протекания р-ции. Скорость во второй стадии уменьшается с возрастанием процентного содержания второго компонента в сплаве до 10 ат.% и при дальнейшем увеличении этого содержания остается практически постоянной. Хим. природа второго компонента мало влияет на скорость р-ции. Наиболее устойчивыми по отношению к р-ции с S оказались сплавы с высокими содержаниями Cd, In, Pd, Zn. Авторы не считают возможным без дополнительных данных делать предположения о механизме изученных р-ций. В. В.

22023. Реакция между серебряными сплавами и серой в минеральном масле. II. Исследование реакционных пленок и механизм реакции. Спаушус, Хардт, Фоли (The reaction of silver alloys with sulfur in mineral oil. II. Examination of reaction films and mechanism of reaction. Spauschus H. O., Hardt R. W., Foley R. T.), J. Elektrochem. Soc., 1954, **101**, № 1, 6—9 (англ.)

Изучена структура пленок, образующихся на поверхности Ag и его сплавов при взаимодействии с серой, содержащейся в минер. масле. Методами спектрографии, рентгенографии и электронографии исследованы пленки различной толщины (от < 1000 A до $5 \cdot 10^5$ A), полученные на поверхности различных сплавов, содержащих Al, Sb, Cd, In, Mg, Mn, Tl и Zn. Установлено наличие в пленках следов Al, Mg, Mn и заметных кол-в Zn, Cd, Sb, In, Tl. Рентгенограммы обнаруживают только структуру β-Ag_2S (I). Электронограммы аналогичных, но не отделенных от основного металла пленок, дают ту же структуру, но с отклонениями в величине постоянной решетки I, которые тем больше, чем выше процент входящего в сплав элемента и чем тоньше исследуемая пленка. Предложен следующий механизм р-ции: 1-я фаза — быстрая р-ция образования пограничной зоны определенной толщины с деформированной решеткой I за счет растворения в ней сульфида металла, входящего в сплав; лимитирующая стадия — диффузия растворенной S к поверхности сплава; 2-я фаза — стационарная р-ция образования I, лимитируемая диффузией Ag^+ и электронов через упомянутую пограничную зону. Особое поведение сплава с Tl авторы объясняют однотипностью Tl_2S и Ag_2S, вследствие чего в решетке I не возникает искажений при растворении Tl_2S, диффузия Ag^+ ничем не облегчается и р-ция с S протекает, как на чистом серебре. С. Г.

22024. Каталитическое восстановление бикарбонатов щелочноземельных металлов водородом. Гийе, Билер, Цюгер (Die katalytische Reduktion von Erdalkalihydrogencarbonaten mit Wasserstoff. Guyer A., Bieler A., Züger E.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1308—1312 (нем.)

Изучено каталитич. восстановление бикарбонатов Ca, Sr, Ba и Mg в водн. р-рах водородом под давлением с образованием формиатов. Наиболее активным из изученных катализаторов является Ni Ренея (I); другие Ni-катализаторы, Co Ренея, Pt и Pd значительно ме-

нее активны. Максим. выхода $Ca(HCOO)_2$ (II) получены при 2-, 3-кратных кол-вах I на взятый $Ca(HCO_3)_2$. Выход II в присутствии I падает при т-рах выше 125° и резко возрастает с увеличением давления CO_2 до 30 *кг/см²*, после чего изменяется медленно. Выход II растет также с увеличением общего давления. Для 1,001 *г* $CaCO_3$, взвешенного в 50 *мл* H_2O, в присутствии 2 *г* I выход II при 125°, давлении CO_2 30 *кг/см²* и продолжительности восстановления 15 час. возрастал с 33,5 до 83,3% с увеличением общего начального давления со 100 до 300 *кг/см²*. С увеличением продолжительности восстановления выход II проходит через максимум, достигаемый тем быстрее, чем выше т-ра р-ции. Близкие результаты получены для $Sr(HCO_3)_2$; $Ba(HCO_3)_2$ и особенно $Mg(HCO_3)_2$ восстанавливаются с большей легкостью. Наряду с восстановлением бикарбонатов одновременно протекает и каталитич. разложение формиатов. Разложение II в присутствии I начинается уже при т-рах ниже 125° и протекает нацело при 225—250°. Смесь газов H_2 и CO_2 оказывает тормозящее действие на разложение II. Степень разложения II падает более чем вдвое при увеличении его конц-ии в H_2O с 0,01 до 0,05 *M* на 50 *см³*. М. С.

22025. Применение молекулярной сорбции к изучению состояния добавок, вводимых в катализатор. Жаброва Г. М., Рогинский С. З., Фокина Е. А., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 558—565

Сняты изотермы адсорбции N_2 при —183° и *н*-C_7H_{16} при 15° на катализаторе MgO с добавкой SnO_2 (0,01—6,4%). SnO_2 вводилась тремя способами: 1) пропиткой MgO р-ром тетрафенилолова в хлороформе с последующим пиролизом на воздухе; 2) пропиткой MgO водн. р-ром $SnCl_4$ с последующей обработкой р-ром соды и пиролизом и 3) совместным осаждением солей Mg и Sn р-ром соды с последующим пиролизом. Изотермы адсорбции на катализаторах, приготовленных по способам 1 и 2, описываются ур-нием $\Gamma = ap^{1/n}$, а для катализаторов, полученных по способу 3, — ур-нием Ленгмюра. Способы 1 и 2 приводят к сверхаддитивному увеличению поверхности MgO (напр. по способу 1 с 18 до 36 *м²/г* при 0,086% SnO_2, по способу 2 с 31 до 45 *м²/г* при 2,5% SnO_2). Показано, что чистая MgO обладает равномерным распределением пор и что введение SnO_2 (3,3% по способу 1) резко повышает объем пор с преобладающим радиусом ~ 20 A. Сильное увеличение уд. поверхности катализатора при нанесении малых добавок на готовую MgO авторы объясняют разрыхлением поверхности MgO и увеличением кол-ва мелких пор за счет образования станната Mg. Введение SnO_2 по способу 3 не изменяет величины уд. поверхности MgO и снижает пористость при увеличении кол-ва добавки; по мнению авторов, в этих препаратах основная часть SnO_2 находится внутри микрозерен катализатора. Б. З.

22026. Полимолекулярная адсорбция как метод определения абсолютной величины поверхности порошкообразных катализаторов. Теоретические основы. Унгер (Die Mehrschichtenadsorption als Methode zur Bestimmung absolute Oberflächengrößen von Pulverkatalysatoren. Theoretischen Grundlagen. Unger S.), Wiss. Z. Univ. Rostock, 1952/1953, 2, № 2, 81—91 (нем.)

Кратко изложены теоретич. основы определения уд. поверхности катализаторов с помощью адсорбции паров (РЖХим, 1954, 30340). По мнению автора, наблюдаемые отклонения эксперим. изотерм адсорбции от ур-ния БЭТ при низких давлениях обусловлены энергетич. неоднородностью поверхности адсорбента, а отклонения в области высоких давлений автор объясняет неравномерной полимолекулярной адсорбцией и капиллярной конденсацией. Метод БЭТ, нижняя граница применимости которого задается диаметром частиц адсорбата ~ 20μ, является наилучшим методом для определения величины поверхности порошкообразных и пористых катализаторов. Отмечено, что часто каталитич. активность не пропорциональна величине поверхности, так как в катализе участвует только часть поверхности в форме активных центров. А. А.

22027. Форма кривых отравления катализатора. Макстед, Болл (The form of catalyst poisoning curves. Maxted E. B., Ball C. T.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3947—3950 (англ.)

Изучена зависимость активности Pt-катализатора от кол-ва введенного яда (диметилсульфида) при р-циях гидрогенизации циклогексена и кротоновой к-ты в жидкой фазе при 30°. Благодаря более прецизионной методике и использованию данных по обратимости адсорбции каталитич. ядов (РЖХим, 1954, 26947), авторы показывают, что в противоположность полученным ими ранее результатам (Maxted, J. Chem. Soc., 1921, 119, 225) эффективные кривые отравления при 0—$3,5 \cdot 10^{-6}$ *M* яда не содержат начального прямолинейного участка, а являются плавными кривыми, кривизна которых непрерывно изменяется по мере увеличения кол-ва яда. Л. М.

22028. О микроструктуре кобальтовых катализаторов. Гийе, Гартенман, Гийе, Лист (Über die Mikrostruktur von Kobalt-Katalysatoren. Guyer A., Gartenmann E., Guyer P., List B.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 4, 960—971 (нем.)

Методом низкотемпературной адсорбции N_2 (по БЭТ) изучено влияние природы и пористой структуры (ПС) носителя, а также действие добавок, прессования и прокаливания на величину уд. поверхности (σ) и на ПС Co-катализаторов (К) синтеза Фишера — Тропша, нанесенных на силикагель (K_1) или на кизельгур (K_2). Авторы приходят к выводу, что ПС нанесенных Co-K больше зависит от природы носителя, чем от его микроструктуры. Прессование при таблетировании вызывает уменьшение σ, в K_1 — без заметного изменения ПС, в K_2 — с уменьшением среднего диам. пор. Восстановление при 350—440° в H_2 вызывает более сильное спекание K_2, чем прокаливание их в N_2 при тех же т-рах; при одновременном добавлении MgO и ThO_2 к K_2 получается очень устойчивый к нагреванию К. Образцы K_1 выдерживают без спекания нагревание до 400°. Наиболее устойчивым является К, нанесенный на наиболее крупнопористый силикагель: его ПС мало изменяется даже при восстановлении при 750°. По мнению авторов, полученные данные указывают на существование хим. связей между Co и силикагелями. М. С.

22029. Морфологические изменения катализаторов состава MgO — фосфат магния во время работы. Рубинштейн А. М., Захаров Б. А., Прибыткова Н. А., Афанасьев В. А., Докл. АН СССР, 1955, 102, № 6, 1135—1138

Для образцов окиси магния, содержащих фосфат магния, изучена каталитич. активность (КА) и избирательность действия при р-ции разложения *н*-бутанола при 450°, фазовый состав, уд. поверхность, а также их изменения в процессе работы и при термич. обработке. Катализаторы получены добавлением $(NH_4)_2HPO_4$ к суспензии $Mg(OH)_2$ (К-I) или разложением NH_4MgPO_4 (К-II). При введении PO_4^{3-} КА резко возрастает, в основном, за счет увеличения дегидратирующей способности; образцы К-II проявляют КА только в направлении дегидратации. В процессе работы К-I их КА уменьшается за счет снижения дегидратирующей способности, достигая за 48—72 час. активности чистой MgO; при этом их уд. поверхность уменьшается. Тер-

мич. обработка образцов К-I при 450° снижает уд. поверхность от 115 до 50 $м^2/г$, а при 1000° до 13 $м^2/г$ и увеличивает дегидрирующую способность. Рентгеновским анализом в исходных образцах К-I не обнаружено объемной фазы $MgHPO_4$. Авторы объясняют наблюдаемые ими явления изменением природы активных центров поверхности катализаторов за счет миграции PO_4^{3-} во время работы или при термич. обработке вглубь катализатора на несколько атомных слоев и регенерации поверхности MgO. Отмечена неправильность оценки действия добавок к катализаторам по данным начальной КА. С. К.

22030. Зависимость каталитической активности активированных монтмориллонитовых глин от степени кислотной обработки и природы обменоспособных катионов. Мантен, Брауман (Relation entre l'activité catalytique, le degré d'attaque acide et la nature des cations échangeables dans les montmorillonites activées. Mantin I., m-me, Brauman P.), T. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11—12, 648—650; Discuss. 650 (франц.)

Исследована каталитич. активность по отношению к крекингу кумола образцов монтмориллонитовой глины (МГ) либо активированных обработкой кипящей 45%-ной H_2SO_4 (т. е. содержащих ионы H^+), либо насыщенных обменоспособными катионами Na^+ или Ca^{2+} (в результате обработки щелочами после активации к-той). Обнаружен параллелизм между каталитич. активностью МГ и кол-вом окислов, извлеченных из них при кислотной обработке. Замена иона H^+ на Na^+ вызывает резкую потерю активности, не зависящую от степени кислотной обработки; замена H^+ на Ca^{2+} приводит к небольшому уменьшению активности. Внутри каждой группы катализаторов наблюдается некоторое соответствие (но не пропорциональность) между каталитич. активностью и величиной уд. поверхности. По мнению авторов, в данной каталитич. р-ции, как и при адсорбции полярных в-в, активная роль принадлежит катионам и определяется их подвижностью. В. В.

22031. Влияние способов приготовления на каталитическую активность и проводимость окиси цинка. Матвеев К. И., Боресков Г. К. В сб.: Проблемы кинетики и катализа, 1955, **8**, 165—174

Для выяснения связи между методом приготовления, каталитич. свойствами и электронной структурой ZnO изучались электропроводность σ и каталитич. активность (КА) по отношению к р-ции разложения CH_3OH образцов ZnO, приготовленных различными способами. Опыты проводились в циркуляционной системе при т-рах 207—325° в условиях, исключающих, по данным авторов, влияние диффузии и теплопередачи. σ исходных образцов ZnO сильно различались между собой ($\sim 2\cdot10^{-3}$—$9\cdot10^{-7}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$). После нагревания в вакууме выше 140° и после обработки парами CH_3OH при 270—352° наступало необратимое увеличение σ. После восстановления образцов ZnO различия в электронной структуре сильно сглаживались, и значения σ для всех их делались близкими к 0,3 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ и не зависящими от т-ры. Параллельно с увеличением σ наблюдалось и увеличение КА катализаторов (для некоторых образцов более чем в 100 раз). Уд. КА и энергии активации р-ции распада CH_3OH для всех восстановленных образцов ZnO одного порядка. Рентгеноструктурным анализом до и после опытов не было обнаружено изменений кристаллич. решетки или фазового состава катализаторов. Авторы считают, что вариация методов приготовления катализаторов без изменения их хим. состава не приводит к существенным изменениям уд. КА, избирательности действия и электронной структуры образцов ZnO. См. также РЖХим, 1955, 9238. О. П.

22032. Зависимость кинетики каталитического дегидрирования углеводородов от их строения. Кинетика дегидрирования *н*-бутана и *н*-бутилена. Пшежецкий С. Я., Любарский Г. Д., Щеглова Н. А., Мериляйнен С. К. В сб.: Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 535—547

Изложение ранее опубликованных работ авторов (РЖХим, 1955, 42630, 54676; 1956, 9407). С. К.

22033. Влияние концентрации водородных ионов на каталитическую активность железистосинеродистой меди при разложении перекиси водорода в буферных фосфатных растворах в интервале pH от 2 до 10. Кандаре, Констабль (Effet de la concentration des ions d'hydrogène sur l'activité catalytique du ferrocyanure de cuivre sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène entre pH2 et pH 10 dans les solutions tampons de phosphate. Kandare S., Constable F. H.), Istanbul Üniv. fen fak. mec., 1954, **C19**, № 3, 238—261 (франц.; рез. англ., турец.)

Исследована кинетика жидкофазного гетерог. разложения H_2O_2 при т-рах 2—48,4° в буферных фосфатных р-рах в присутствии тонкоизмельченного порошка $Cu_2Fe(CN)_6$; ход р-ции контролировался титрометрически. Показано, что примененный катализатор в нейтральных р-рах обладает высокой эффективностью. Зависимость скорости р-ции от pH (в интервале pH 2—10) может быть приближенно выражена ф-лой $\lg k = a - b/T + c\,(\mathrm{pH})$, где k — константа скорости р-ции, а величины a, b и c (при конц-ии катализатора 0,1 *мг/л* р-ра) равны соответственно 3,987, 2746 и 0,4039. Кажущаяся энергия активации р-ции E слабо зависит от т-ры и pH р-ра: при 2—25° и pH 6,00—9,8 E 13,6, а при 25—48° и pH 9,8 E 9,86 *ккал/моль*. При значениях pH < 2 и > 10 катализатор разлагается в буферных р-рах. В. В.

22034. Природа катализатора в реакции разложения окиси углерода в присутствии железа. Дас, Чаттерджи (The nature of the catalyst in the decomposition of carbon monoxide in presence of iron. Das P. P., Chatterjee B.), Trans. Indian Inst. Metals, 1953, 7, 189—196 (англ.)

Исследовался вопрос о том, является ли истинным катализатором р-ции $2CO = CO_2 + C$ (1) железо или карбид железа. Найдено, что полученное восстановлением Fe_2O_3 или FeC_2O_4 порошкообразное Fe катализирует р-цию (1), причем максим. кол-во углерода выделяется при 550°. Активность катализатора падает по мере протекания процесса, что, по мнению авторов, объясняется образованием карбида железа. При нагревании потерявшего активность катализатора при 900° в токе H_2 карбиды разрушаются и активность катализатора восстанавливается. На чистом карбиде железа р-ция (1) при 500° не идет. После обработки карбида железа при 900° водородом получался порошок железа, катализирующий р-цию (1). Нагревание карбида при 900° в отсутствие H_2 такого эффекта не дает. Авторы считают доказанным, что катализатором р-ции (1) является металлич. железо, а не карбид железа. Р. К.

22035. Кинетика синтеза и разложения аммиака на железных катализаторах в потоке. Русов М. Т., Певзнер Ц. В., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 9, 1628—1637

Изучена кинетика синтеза и разложения аммиака на железных катализаторах в виде одной гранулы (К-I) размером 8,84 *мм* и в виде гладкой фольги для установления влияния процессов внутреннего переноса и выяснения зависимости энергии активации от природы катализатора. Опыты проводились проточным методом, при атмосферном давлении и т-рах 290—

500 и 540—900°. Энергия активации разложения NH_3, (E), вычисленная из данных по синтезу NH_3 на К-I в интервале 290—390°, равна $\sim$ 6 *ккал/моль*. На графике $\lg k_2 - 1/T$, где k_2 — константа скорости разложения NH_3, вычисленная по ур-нию М. И. Темкина и В. М. Пыжова (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 851), наблюдается несколько участков с разными наклонами прямых. При разложении NH_3 на К-I р-ция протекает по 1-му порядку в отношении NH_3, с торможением ее водородом; ниже 450° наблюдалось увеличение порядка р-ции до 1,6—1,7, с E, равной 17,0—21,5 *ккал/моль*. В интервале 540—740° E разложения NH_3 54,0 *ккал/моль*, выше 740° скорость р-ции зависела от скорости потока, что свидетельствует о переходе во внешнедиффузионную область. Авторы считают, что до 380—390° синтез NH_3 протекает во внутреннекинетич. области, выше этих т-р процесс лимитируется диффузионным обменом в порах катализатора. Из кинетич. данных вычислена глубина работающего слоя катализатора, уменьшающаяся с повышением т-ры (до $\sim$ 0,06 *см* при 450—500°). С. К.

22036. Кинетика синтеза аммиака на гладкой поверхности железного катализатора. Герасенкова А. И., Русов М. Т., Стрельцов О. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 898—903

Изучена кинетика синтеза аммиака на железной фольге, промотированной окисью алюминия, для получения данных об истинной кинетике процесса в условиях, свободных от диффузионных искажений. Опыты проводились проточно-циркуляционным (Темкин М. И. и др., Докл. АН СССР, 1950, **74**, 763) и проточным методами, при атмосферном давлении, т-рах 400—500°, скоростях газовой смеси 3,5—22,0 *л/час*, содержании азота в исходной смеси 25—75%. Опытные данные отвечают ур-нию М. И. Темкина и В. М. Пыжова (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 851). Энергия активации, вычисленная для р-ции разложения аммиака, равна 54,0—59,0 $\pm$ 1,0 *ккал/моль*. При переходе от проточно-циркуляционной к проточной системе выход NH_3 при тех же скоростях потока увеличивается на 25—30%, энергия активации не изменяется. Величины энергии активации, полученные в предшествующих работах, по мнению авторов, занижены вследствие диффузионных искажений. С. К.

22037. Об особенности поведения никелевого катализатора при парофазной гидрогенизации фурфурилового спирта. Исаев Ю. Б., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6, 1087—1090

Исследована гидрогенизация фурфурилового спирта в проточной системе при атмосферном давлении и т-ре 150° на промышленном никелевом катализаторе (К), нанесенном на кизельгур, для выяснения стабильности действия К при длительной работе. Р-ция протекает по двум направлениям: гидрирование фуранового цикла (1) и гидрогенолиз (2). Для свежих К преобладающей является р-ция (1), однако после 18 опытов катализат уже состоит на 50% из продуктов р-ции (2), и активность К в отношении р-ции (1) значительно снижается при сравнительно небольшом падении общей активности. Автор полагает, что такое изменение специфичности действия К может быть обусловлено либо изменением его вторичной структуры под действием катализируемой р-ции вследствие поверхностной подвижности атомов, либо рекомбинацией активных центров. А. А.

22038. Скорости реакций каталитического крекинга нефти. Бландинг (Reaction rates in catalytic cracking of petroleum. Blanding Forrest H.), Industr. and Engng. Chem., 1953, **45**, № 6, 1186—1202 (англ.)

Исследовано влияние различных факторов на скорость каталитич. крекинга легкого восточно-техаского газойля как при неподвижном катализаторе, так и при малых временах t нахождения катализатора в зоне р-ции. Скорость р-ции характеризуется константой $k = W \cdot C / (1 - C)$, где W — объемная скорость подачи сырья, C — степень превращения. Перенос в-ва и диффузия в парах катализатора, повидимому, не являются контролирующими этапами р-ции. Порядок р-ции из-за разбавления продуктами превращения колеблется от 1,6 до 1,9 для C 30—80%. Из-за отравления катализатора коксом мгновенные значения k уменьшаются при увеличении t. Энергия активации E р-ции каталитич. крекинга при т-рах 399—593° и t порядка 1—2 мин. равна 10000 *кал/моль*. При больших t E достигает 15000—20000 *кал/моль*. При крекинге с неподвижным катализатором влияние давления P на скорость р-ции невелико. При крекинге с псевдоожиженным катализатором с увеличением P k растет по закону $k \sim \sqrt{P}$. Отсутствие прямой пропорциональности между k и P автор объясняет повышением скорости коксообразования с увеличением P. Рассмотрено применение выведенного ур-ния для скорости р-ции крекинга $kP/W = C/(1 - C)$ к решению некоторых практич. вопросов. М. С.

22039. Восстановление ацетофенона электролитическим методом с использованием никеля Ренея как катализатора. Сакураи, Араи (Reduction of acetophenone by an electrolytic method using Raney nickel as catalyst. Sakurai Buhei, Arai Toshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 93—94 (англ.)

Описано восстановление ацетофенона (I) в метилфенилкарбинол (II) при электролизе водн.-спирт. р-ра NaOH, содержащего I и суспензию скелетного Ni-катализатора. Опыты производились при 25° в течение 17 час. со свинцовыми и угольными электродами. Средний выход II — 73% от теоретич. Изменение конц-ии I от 1 до 3 *М* не влияло на выход, который при больших конц-иях I снижался. Изменение т-ры от 20 до 50°, а также плотности тока от 4 до 7 *а/см²*, как и замена Pb-катода на Cu-, не влияли на р-цию. Авторы считают, что электролиз служил лишь для получения H_2, а р-ция протекала чисто каталитически. С. К.

22040. Кинетика гидрирования триглицеридов. Суиклик, Холлингсуэрт, Доберт (The kinetics of the hydrogenation of triglycerides. Swicklik L. J., Hollingsworth C. A., Daubert B. F.), J. Amer. Oil Chemists, Soc., 1955, **32**, № 2, 69—73 (англ.)

Изучалась кинетика гидрирования чистого синтетич. триолеина при 125 и 175°, давл. 1—4,5 *атм* в присутствии технич. никелевого катализатора. Предложен механизм р-ции (1) (см. схему), где А — цис-соединение, В — транс-соединение, С — насыщ. соединение, k_1, k_2, k_3 и k_4 — константы скоростей. Кинетич. ур-ния, выведенные в предположении, что все стадии являются р-циями первого порядка и что активность катализатора возрастает в ходе процесса, как линейная функция времени, удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Показано, что при 125° значение k_4 пренебрежимо мало, и скорость исчезновения А подчиняется ур-нию первого порядка; при более высоких т-рах значением k_4 нельзя пренебрегать. Авторы считают, что кинетич. данные подтверждают наличие равновесия между цис- и транс-изомерами, наступающего на определенной стадии процесса. И. В.

$$A \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B,\quad A \xrightarrow{k_3} C,\quad B \xrightarrow{k_2} C \qquad (1)$$

22041. К. Исследование механизма медленной реакции между кислородом и органическим газообразным веществом, например ацетальдегидом. Никлоз

(Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction lente entre l'oxygène et une substance organique gazeuse, l'exemple de l'acétaldéhyde. Niclause Michel (Publs. scient. et techn. Ministère air. № 292). Paris, Serv. docum. et inform. techn., 1954, II + 123 p., ill., 1200 fr.) (франц.)

22042 К. **Реакции в твердых телах и на их поверхности. Хауффе** (Reaktionen in und an festen Stoffen. Hauffe Karl. Berlin, Gottingen, Heidelberg, Springer-Verl., 1955, XI, 696 S., 78DM) (нем.)

22043 Д. **К вопросу о механизме превращения углеводородов в условиях бензинирования. Калибердо Л. М.,** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии Вост.-Сиб. фил. АН СССР, М., 1955

22044 Д. **Кинетика реакций на движущейся насадке. Шень Чжун-Ю** (Reaction kinetics in fluidized beds. Shen Chung Yu. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 4, 97, 98 (англ.)

22045 Д. **Исследование термического разложения нитрата натрия в присутствии некоторых окислов. Осипов Л. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Латв. ун-т, Рига, 1955

22046 Д. **О промежуточных стадиях парофазного окисления моноалкилбензолов на ванадате олова. Соломин А. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. наук АН КазССР, Алма-Ата, 1955

22047 Д. **Термокаталитические превращения жирноароматических углеводородов над алюмосиликатным катализатором. Рыбкина В. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т Л., 1955

См. также: Реакционная способность и строение 21680, 22053, 22305—22313, 22323—22328, 22338, 22620, 22625. Кинетика и механизмы р-ций 22048—22052, 22056—22058, 22309, 22321, 22329, 22330, 22332, 22334, 22370, 22371, 22503, 22619, 22623, 22624, 22628—22632, 22934, 23235. Гетерогенный катализ: адсорбция 22129, 22130, 22134; топохимия 21920, 21927, 22196, 23162, 23300; неорг. катализ 22066, 22118; орг. катализ 22326—22328, 22331, 22349, 22352—22354, 22361, 22362, 22372, 22380, 22381, 22386, 22437, 22442, 22452, 22460, 22469, 22473—22476, 22510, 22533, 22546, 22548, 22556, 22561, 22574, 22575, 23343—23347, 23363—23365, 23373, 23376, 23412, 24441, 23482. Катализаторы 24194, 24415—24418, Др. вопр. 21994, 22066, 22878.

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

22048. **Фотолиз аммиака в присутствии пропана и кислорода. Гессер** (The photolysis of ammonia in the presence of propane and oxygen. Gesser H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2626—2629 (англ.)

Продуктами фотолиза NH_3 в присутствии C_3H_8 при 35 и 100° являются H_2, N_2, C_2H_6, изопропиламин, 2,3-диметилбутан и полимеры, содержащие приблизительно 9 атомов С. По мнению автора, радикалы NH_2 и атомы H, возникающие в первичном акте фотолиза NH_3, реагируют с C_3H_8 с образованием радикала C_3H_7, в результате дальнейших превращений которого получаются конечные продукты. Отношение скоростей образования H_2 и N_2 возрастает с увеличением кол-ва C_3H_8 и с уменьшением интенсивности УФ-света. Это отношение равно ~3 при фотолизе чистого NH_3 (при —80° и комнатной т-ре) и уменьшается при добавках O_2 (при 27°) за счет р-ций NH_3 с O_2 с образованием N_2. Автор предполагает, что образование при фотолизе NH_3 без добавок происходит по р-ции $2NH_2 \rightarrow N_2 + 2H_2$ и считает, что в статич. системе промежуточное образование гидразина мало вероятно. Основными продуктами фотолиза смеси NH_3-O_2-C_3H_8 (при 35°) являются H_2 и ацетон. Скорость образования H_2 из NH_3 в этой системе уменьшается вследствие поглощения ацетоном части УФ-света. З. М.

22049. **Квантовый выход фотолиза диизопропилкетона. Уайтуэй, Массон** (The carbon monoxide quantum yield in the photolysis of diisopropyl ketone. Whiteway S. G., Masson C. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1508—1509 (англ.)

Фотолиз диизопропил-(I) и ди-*н*-пропилкетонов (II) под действием света ртутной лампы 3130, 3342A изучался при 50—150° и давл. 18—61 *мм* рт. ст. В этих условиях квантовый выход CO Φ_{CO} равен приблизительно 1 при фотолизе I и 0,3 в случае II. Определены скорости образования *R* продуктов р-ции CO, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8 и C_6H_{14} (100°, давл. I 16 *мм* рт. ст., интенсивность света увеличена в 200 раз). Из соотношения $R_{C_3H_6} / R_{C_6H_{14}}$ делается вывод, что диспропорционирование играет бо́льшую роль, чем рекомбинация радикалов, особенно в случае I. Величина $\Phi_{CO} = 1$ для I, так же как и в случае ацетона (Herr D. S., Noyes Albert W., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 2052) и диэтилкетона (Davis W., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1868; Kutschke K. O. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 714) свидетельствует о том, что образующиеся радикалы в данных условиях нестабильны. Малый Φ_{CO} при фотолизе II авторы связывают с механизмом (типа II) Норриша. (Bamford C. H., Norrish, J. Chem. Soc., 1935, 1504). З. М.

22050. **Фотохимическое окисление ароматических углеводородов. Варфоломеева Е. К.,** Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 2, 215—217

Окисление этил- (I) и изопропилбензолов (II) молекулярным O_2 (5 *мл/мин*) под действием УФ-света (ртутная лампа) проводилось при 70, 80 и 90°. Кинетика р-ции изучалась по образованию гидроперекисей. Амилнитрит и нафтенат Mn ускоряют, а гидрохинон и *n*-оксидифениламин тормозят процесс окисления I и II. При кипячении перекисей, образовавшихся из I и II с водн. р-ром $FeSO_4$, образуется ацетофенон. З. М.

22051. **Фотолиз смесей ацетона и галогенированных углеводородов. Ридж, Стиси** (The photolysis of mixtures of acetone and some halogenated hydrocarbons. Ridge M. J., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 2, 396—399 (англ.)

При изучении фотолиза смесей ацетона с CH_3Cl, CH_2Cl_2, CH_3Br и CH_2Br_2 при 150° использовалась применявшаяся ранее (РЖХим, 1953, 4391) методика, несколько видоизмененная для исключения возможности попадания паров Hg в реакционный сосуд. Продуктами фотолиза смеси ацетон-CH_3Cl являются CH_4, CO, C_2H_6, C_2H_4 и HCl; при темновой р-ции и при фотолизе CH_3Cl в отсутствие ацетона HCl не образуется. Образование HCl наблюдается также при фотолизе смеси ацетон-CH_2Cl_2. Пары Hg не оказывают влияния на р-цию. Авторы считают, что величина энергии активации, полученная ранее (Raal F. A., Steacie E. W. R., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 578) без учета р-ций образования HCl и C_2H_4, является неверной. З. М.

22052. **Использование фотопереноса электронов для получения свободных радикалов в растворах. Данн Б. Я.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 54—58

Обзор работ автора и сотр. Библ. 9 назв. Б. Д.

22053. **Фотохимия антраценов. Часть 3. Соотношения между тушением флуоресценции, димеризацией и фотоокислением. Боуэн, Таннер** (The photochemistry of antracenes. Part 3. Inter-relations between fluorescence quenching, dimerization, and

photo-oxidation. Bowen E. J., Tanner D. W.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 4, 475—481 (англ.)

Измерены значения квантового выхода фотоокисления антрацена (I) и 9,10-дифенилантрацена (II), а также фотодимеризации I в бензоле, хлорбензоле, гексане, CS_2, $CHCl_3$ и других р-рителях и их смесях при различных конц-иях I и II. Димеризация I, наблюдаемая лишь в первых трех р-рителях и протекающая с относительно малым выходом, близким к выходу флуоресценции, связывается со столкновениями молекул, находящихся в синглетном возбужденном состоянии, с нормальными. O_2 подавляет димеризацию и тушит флуоресценцию с одинаковой эффективностью. Фотоокисление характеризуется стремлением значений квантового выхода к единице при увеличении конц-ии I и II. Установлена резкая зависимость скорости р-ции от состава смеси р-рителей. В смешанных р-рах I и II обнаружена сенсибилизация фотоокисления I молекулами II. Предложена схема кинетич. ур-ний, согласно которой фотоокисление связано с переходом молекул I и II в триплетное состояние. Вычислены константы скорости отдельных р-ций. Часть 2 см. РЖХим, 1954, 26813. Б. Н.

22054. Выходы H_2 и H_2O_2 при облучении γ-лучами Co^{60} воды, насыщенной кислородом. Гормли, Хоканадел (The yields of hydrogen and hydrogen peroxide in the irradiation of oxygen saturated water with cobalt gamma-rays. Ghormley J. A., Hochanadel C. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 12, 3351—3352 (англ.)

В связи с результатами исследования образования H_2O_2 при облучении р-ров KBr уточнен ранее предложенный механизм образования H_2O_2 при облучении H_2O, насыщенной O_2 (Allen A. O., Radiation Research, 1953, 1, 86). Измерен выход H_2 и H_2O_2 в H_2O, насыщенной O_2, в ампулах без газового объема (А) и в воде при пропускании через нее O_2(Б) под действием γ-лучей Co^{60} (мощность дозы $1{,}7\cdot10^{20}$ *эв/л мин*). Выходы определялись ферросульфатным дозиметром (15,6 Fe (3+) на 100 *эв*). В условиях А выход H_2 из H_2O равен $0{,}20 \pm 0{,}02$, а из H_2O, содержащей KBr, $0{,}41 \pm 0{,}02$. Выход H_2O_2 в условиях Б равен 1,10, а в условиях А 1,31. В пределах ошибок опыта выходы одинаковы при pH 7 и pH 2 (H_2SO_4). Повышение выхода H_2 в присутствии KBr на 0,21, равное понижению выхода H_2O_2 в условиях Б, связано с подавлением быстро протекающей р-ции H_2 с OH. Если принять выход H_2O_2 в случае полного использования радикалов на образование H_2O_2 равным 3,2, то выход H, OH, H_2 и H_2O_2, согласно механизму разложения воды Аллена, равен соответственно 2,8, 2,1, 0,4 и 0,76. П. Д.

22055. Изотопный состав водорода, полученного при действии ионизирующих излучений на водные растворы, обогащенные тяжелой водой. Келли, Ригг, Вейсс (Isotopic composition of the hydrogen produced by the action of ionizing radiations on aqueous solutions enriched with heavy water. Kelly Patrick, Rigg Tyson, Weiss Joseph), Chemistry and Industry, 1954, № 42, 1291 (англ.)

С целью выяснения первичной р-ции образования H_2 при радиолизе воды определены коэфф. разделения для водорода и дейтерия, образовавшихся при облучении разб. водн. р-ров, обогащенных тяжелой водой. Облучались р-ры в-в, являющихся акцепторами атома H: сернокислые р-ры Fe (2+) (в атмосфере O_2) и сульфата NH_4 и Ce (в вакууме). Для всех исследованных систем фактор разделения равен 1,86—1,98 и практически одинаков для рентгеновских (200 *кв*) и γ-лучей Ra и не зависит от мощности дозы в диапазоне 7—3000 рентген/мин. Авторы считают, что эти результаты подтверждают предположенный ими (РЖХим, 1955, 7200) механизм образования молекулярного водорода из 2 возбужденных молекул воды. В. Д.

22056. Радиационная химия нитрит-иона в водном растворе. Шварц, Аллен (The radiation chemistry of nitrite ion in aqueous solution. Schwarz Harold A., Allen Augustine O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1324—1330 (англ.)

Исследовалось действие 2-*Мэв* рентгеновских лучей и γ-лучей Co^{60} на разб. водн. р-ры KNO_2 при т-ре 25° и при мощности дозы $4{,}5$—$54\cdot10^{19}$ *эв/л мин* (определена по ферросульфатному дозиметру в 0,4 н. H_2SO_4 со значением $G_{Fe^{3+}} = 15{,}8$). В дегазированных р-рах $1\cdot10^{-4} - 5{,}9\cdot10^{-3}$ *M* KNO_2 при pH 7—8 происходило образование нитрата и H_2O_2 со скоростью, зависящей от дозы, конц-ии KNO_2 и H_2O_2. При облучении дегазированных смесей KNO_2 и H_2O_2 с отношением $[NO_2^-]/[H_2O_2]$ от 0,49 до 7,44 происходит убыль NO_2^- и H_2O_2, зависящая от величины $[NO_2^-]/[H_2O_2]$. Основываясь на механизме радиолиза воды Аллена, авторы принимают следующую схему превращения нитрата: $NO_2^- + OH = NO_2 + OH^-$, $NO_2^- + H = NO + OH^-$, $H_2O_2 + H = OH + H_2O$, $NO_2 + NO + H_2O = 2HNO_2$, $2NO_2 + H_2O = HNO_2 + H^+ + NO_3^-$, которая позволяет объяснить основные результаты, полученные в работе. Снижение выхода окисления нитрита в р-рах KNO_2=H_2O_2 при насыщении их O_2 или воздухом объясняется р-циями $H + O_2 = HO_2$ и $HO_2 + NO_2 = HNO_2 + O_2$. Определены выходы $G_{H_2} = 0{,}45 \pm 0{,}03$; $G_H = 2{,}40 \pm 0{,}15$ и $G_{H_2O_2} = 0{,}5 - 0{,}8$. Б. Л.

22057. Действие рентгеновского излучения на растворы, содержащие муравьиную кислоту и ионы церия (Ce^{4+}). Спенсер, Роллефсон (The effect of X-rays on solutions which contain formic acid and ceric ion. Spencer Harry E., Rollefson G. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 1938—1943 (англ.)

Для выяснения механизма р-ций, протекающих при введении в облучаемую систему одновременно акцепторов OH и H радикалов, исследовалась система $Ce(SO_4)_2 + HCOOH$ в 2,8 н. H_2SO_4. Источник излучения — рентгеновская трубка (50 *кв*, 45 *ма*). При облучении исследуемой системы, которая в отсутствие излучения весьма устойчива, наблюдалось образование Ce^{3+}, CO_2, H_2 и O_2. Изучено влияние конц-ии Ce^{4+}, HCOOH и добавления O_2 на выход продуктов радиолиза. Исходя из предложенной схемы р-ций и их кинетич. трактовки, автор вычислил число пар радикалов, образующихся при радиолизе воды. Эта величина, выраженная в микромолях за 10 час. облучения, равна 239, а для системы $FeSO_4 + O_2$ составляет 233. Хорошее совпадение этих чисел для обеих систем указывает, по мнению авторов, на правильность предложенных механизмов р-ций и предположения, что при определенных условиях все образующиеся свободные радикалы вступают во вторичные р-ции. В. Д.

22058. Разложение азидов электронной бомбардировкой. Грукок, Томпкинс (The decomposition of solid azides by electron bombardment. Groocock J. M., Tompkins F. C.), Proc. Roy. Soc., 1954, A223, № 1153, 267—282 (англ.)

Исследовано разложение азидов Ba и Na при бомбардировке электронами (100—200 *эв*) при комнатной т-ре, а также влияние предварительной кратковременной (30 сек.) бомбардировки на скорость последующего термич. разложения. После предварительной бомбардировки азида его термич. разложение при 106° удовлетворяет ур-нию $p = C\,(t - y)^6$ (p — давление N_2, y и C — постоянные). Миним. потенциал, ускоряющий термич. разложение, равен ~ 10 *в*. Скорость термич. раз-

ложения не зависит от времени перерыва (до 2 суток) между бомбардировкой и термич. разложением. При продолжительной бомбардировке азида скорость разложения описывается ур-нием $R = R_\infty + (R_0 - R_\infty) \times \exp(-kt)$ (R_0 — начальная скорость, R_∞ — скорость при $t \to \infty$, k — постоянная). Изменение ускоряющего потенциала (100—200 *в*) при постоянном анодном токе почти не влияет на скорость разложения. Скорость разложения уменьшается со временем бомбардировки. Если после бомбардировки азид оставить в вакууме на несколько часов, то скорость R при повторной бомбардировке восстанавливается до R_0', а затем снова уменьшается по экспоненте. Предполагается, что поток электронов выбивает электроны из ионов азида. Образующиеся подвижные положительные дырки (радикалы азида) реагируют с соседним ионом азида, выделяя N_2 и образуя вакантные анионные узлы решетки и F-центры. Ввиду большого избытка электронов вакантные анионные узлы (ВАУ) решетки, находящиеся на поверхности кристалла, быстро превращаются в F-центры, но они мало подвижны в отсутствие ВАУ. Во время термич. процесса происходит регенерация ионов азида и ВАУ из положительных дырок и F-центров. Образующиеся ВАУ придают подвижность F-центрам и они образуют двойные F-центры или ядра и тем самым ускоряется термич. разложение. См. также Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., 1952, **A215**, 254, 265. В. П.

22059. Испускание ультрафиолетового излучения смесями газов при действии на них α-частиц. Л о р м о - Л у с т о (Émission de rayonnement ultraviolet dans les mélanges gazeux soumis à l'action des particules α. L o r m e a u - L o u s t a u S o l a n g e m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 768—770 (англ.)

Описанным методом (Audubert R., Lormeaus S., C. r. Acad. sci, 1949, **228**, 318) изучалось УФ-излучение (1900—2600А) при действии α-частиц на бинарные смеси газов. Для смесей $N_2 + O_2$ и $N_2 + H_2$ УФ-излучение меньше суммы излучения компонентов, что авторы объясняют хим. р-циями, приводящими соответственно к образованию N_2O, NO и NO_2 или NH_3. Л. Б.

22060. Исследование процессов обмена и потери энергии в газах при возбуждении быстрыми частицами (данные для азота и азотсодержащих газовых смесей). Г р ю н, Ш о п п е р [Die Untersuchung von Energieaustausch- und Löschprozessen in Gasen durch Anregung mit schnellen Teilchen (Ergebnisse in N_2 und N_2-haltigen Gasmischungen). G r ü n A. E., S c h o p p e r E.], Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 2, 134—147 (нем.)

С помощью фотоэлектрич. метода исследована зависимость выхода флуоресценции в N_2 и в смесях N_2 с Ar и другими газами от давления, т-ры и конц-ии компонент в смеси при возбуждении быстрыми α-частицами. Источником α-частиц служил препарат Po активностью 5 *μкюри*. В случае N_2 наблюдаемое излучение флуоресценции обусловлено одним переходом $C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g$. Зависимость интенсивности флуоресценции N_2 от давления приводит к значению $\tau_L / \tau_0 = 0,05$ при 760 *мм* рт. ст. и 20° (τ_L и τ_0 — среднее время жизни возбужденного состояния $C^3\Pi_u$ относительно процессов гашения и излучения соответственно). Отсюда при $\tau_0 = 10^{-8}$ сек. получается $\tau_L = 5 \cdot 10^{-10}$ сек. Поперечное сечение для гашения флуоресценции в 2,5 раза меньше газокинетического поперечного сечения молекул N_2. Обнаружено уменьшение скорости поперечного сечения гашения с увеличением т-ры. Отсюда следует, что процесс гашения не требует энергии активации. Для смеси Ar + 8% N_2 температурная зависимость скорости гашения такая же, как и для чистого N_2. Показано, что обмен энергией между N_2 и Ar не зависит от состояния (т-ра, давление) газовой смеси. Этот факт, а также анализ кривых зависимости выхода флуоресценции от конц-ии компонент указывают на то, что перенос энергии от Ar к N_2 осуществляется в основном вторичными электронами. Процессы обмена через удар второго рода или излучение, если и существуют, играют незначительную роль. Поперечное сечение N_2 для перехода на уровень $C^3\Pi_u$, усредненное по соответствующей области скоростей вторичных электронов, в 22 раза больше, чем поперечное сечение торможения Ar для той же области скоростей вторичных электронов. Авторы приходят к выводу, что в смеси $Ar + N_2$ 1) флуоресценция обусловлена тем же переходом, что и для чистого N_2, 2) в тушении принимают участие только молекулы N_2, 3) атомы Ar участвуют лишь в процессах обмена энергией. Добавление к азоту Xe, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, NH_3, CH_4 и различных органич. паров приводит к гашению, так как молекулы добавок захватывают вторичные электроны, переходя в такие состояния возбуждения, из которых осуществляются безизлучательные переходы. Гасящее действие перечисленных газов в смеси $N_2 + Ar$ больше, чем в чистом N_2. Т. Б.

22061. Перенос энергии при сенсибилизированной флуоресценции смесей паров органических соединений. Т е р е н и н А. Н., К а р я к и н А. В., Докл. АН СССР, 1954, **96**, № 2, 269—272

В развитие предыдущей работы авторов (Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, **15**, 550) показано, что сенсибилизированная флуоресценция паров акридина, 3-аминофталимида, 3-оксифталимида, 3-монометиламинофталимида, акридонимина, индиго синего, 8-оксихинолин-Al и фталоцианин-Mg, наблюдаемая в присутствии паров нафталина (**I**) при освещении полосой 2777—2801 А (Mg-искра), вызвана передачей энергии при столкновениях, а не реабсорбцией флуоресценции **I**. При разделении паров **I** и акридина кварцевой перегородкой эффекта сенсибилизации не наблюдается. Пары бензола или гексана, добавляемые к парам акридина, не возбуждают свечения последних. Большую интенсивность сенсибилизированной **I** флуоресценции 8-оксихинолин-Al и фталоцианин-Mg, конц-ия которых в парах очень мала, авторы объясняют тем, что в процессе переноса энергии участвуют длительно живущие фотоактив. молекулы **I** в триплетном состоянии. Д. Ш.

22062. Действие посторонних газов на выход флуоресценции паров ароматических соединений. Б о р и с е в и ч Н. А., Докл. АН СССР, **99**, № 5, 695—698

Исследовано влияние посторонних газов (N_2, CO_2, NH_3, C_5H_{12}) на спектры и выход флуоресценции паров нескольких замещ. фталимидов при возбуждении в широкой области спектра, включающей антистоксову область. Установлено, что при уменьшении частоты возбуждающего света усиление флуоресценции паров, связанное с уменьшением запаса колебательной энергии возбужденной молекулы при столкновениях с частицами посторонних газов, переходит в ослабление флуоресценции, обусловленное увеличением этого запаса при столкновении. Показано, что значение частоты возбуждающего света, при котором усиление флуоресценции переходит в ослабление, определяет частоту электронного перехода исследуемых молекул. Найдено, что для молекул, характеризуемых спектрами затухания (РЖХим, 1954, 26681), эта частота совпадает с положением максимума спектра поглощения. Предложен способ раздельного исследования универсального стабилизирующего и специфич. действий р-рителя на выход флуоресценции р-ренного в-ва. Б. Н.

22063. Передача энергии в системе полистирол — антрацен. К р е н ц (Energy transfer in polystyrene-

anthracene. K r e n z F. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 2, 172—183 (англ.)

Исследована флуоресценция полистирола (I), полученного термич. полимеризацией мономера в присутствии антрацена (II) (10^{-5} —1%), под действием γ- и рентгеновского излучений, УФ-света и α-частиц. С помощью оптич. стеклянных фильтров и фотокатода раздельно определялись интенсивности флуоресценции **I** и **II**. Введение **II** в полимеризующийся стирол замедляет рост относительной вязкости последнего, что автор объясняет взаимодействием растущих полимерных цепей с молекулами **II**. С увеличением глубины полимеризации интенсивность флуоресценции **I** и **II** под действием γ-лучей (Co^{60}) возрастает. Спектры флуоресценции **II** и **I** под действием рентгеновского и УФ-излучений (конц-ия **II** 0,0015—1%) обнаруживают максимумы, характерные для флуоресценции монокристалла **II**. Так как бóльшая часть энергии излучения поглощается **I**, то флуоресценция **II** обусловлена передачей энергии возбуждения от молекул **I** к молекулам **II**. При конц-ии **II** $< 0,1\%$ передача энергии происходит путем поглощения молекулами **II** флуоресценции **I**, причем коэфф. эффективности F передачи энергии флуоресценции $\leqslant 0,2$. При дальнейшем повышении конц-ии **II** F сильно возрастает, но спектр флуоресценции сохраняется, что автор объясняет присоединением полимерных радикалов к молекулам **II** в положении 9 или 10 с сохранением π-электронной структуры молекулы **II**. Усиление флуоресценции **II** происходит за счет внутримолекулярного перераспределения поглощенной энергии. В. К.

22064. Флуоресцентное поведение растворов, содержащих более одного растворителя. Ф е р с т, К а л ь м а н (Fluorescent behavior of solutions containing more than one solvent. F u r s t M i l t o n, K a l l m a n n H a r t m u t), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 607—612 (англ.)

Исследована интенсивность флуоресценции р-ров различных органич. в-в (флуорантен, терфенил и др.) в двухкомпонентных органич. р-рителях под действием γ-излучения в зависимости от соотношения между компонентами р-рителя. По интенсивности флуоресценции р-ров, вызываемой γ-лучами, р-рители делятся авторами на эффективные (ЭР) (ксилол, фенилциклогексан, толуол, бензол и др.), умеренные и неэффективные р-рители (НР) (ацетон, CCl_4, CH_3OH, C_2H_5OH). Для различных р-ров интенсивность флуоресценции при увеличении содержания НР падает либо постепенно, резко убывая только при значительном преобладании НР, либо резко при небольшой конц-ии НР, причем дальнейшее повышение конц-ии НР влияет значительно меньше. Авторы объясняют полученные результаты передачей энергии первичного возбуждения молекулами НР молекулам ЭР, причем последние передают возбуждение молекулам растворенного в-ва. Эффективность р-рителя определяется временем жизни возбужденных молекул; время жизни молекул ЭР уменьшается в присутствии НР. Флуоресценция р-ров под действием УФ-света вызывается непосредственным поглощением света растворенным в-вом, так как передачи энергии возбуждения молекулами р-рителя практически не происходит. В. К.

22065. Светочувствительность суспензий бромида серебра. Б у з а р, Г р о (Über die Lichtempfindlichkeit der Silberbromidsuspensionen. B u z á g h A., G r ó h G y.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 3—4, 277—285 (нем.; рез. русс., англ.)

Разработан метод определения светочувствительности S суспензий AgBr в отсутствие желатины, основанный на аналитич. определении кол-ва Ag (m), восстановленного при проявлении засвеченной суспензии. Этим методом исследована S монодисперсных (**I**) и полидисперсных (**II**) суспензий, содержащих 54 *мг* AgBr в 100 *мл*. Контрольные исследования по модифицированному методу Сведберга (определение процента проявленных кристаллов в однослойном поливе суспензии на желатиновой пленке) дали качественно близкие результаты. При постоянных условиях проявления увеличение времени освещения сопровождается сначала монотонным возрастанием m, которое далее достигает насыщения, равного 6 и 8 *мг* Ag на 20 *мл* суспензии для **I** и **II** соответственно. Суспензии **I** и **II** характеризуются большой вуалью (m в отсутствие освещения), равной соответственно 4 и 2 *мг* Ag на 20 *мл* суспензии. При постоянной экспозиции и увеличении времени проявления m для экспонированных эмульсий возрастает монотонно, а для неэкспонированных — по S-образной кривой, достигая в обоих случаях одинакового предельного значения. По мнению авторов, S-образная форма кривой указывает на автокаталитич. характер процесса, обусловленный возникновением Ag-зародышей при проявлении. А. Х.

22066. Каталитические свойства сенсибилизаторов. Н и к о л а е в Л. А., Б а р щ е в с к и й И. Н., Докл. АН СССР, 1955, **100**, 119—122

Методом, описанным в предыдущих работах (РЖХим, 1954, 44447), исследовано влияние примесей на фотокаталитич. активность ZnO в р-ции восстановления красителя формальдегидом на свету. Чистая ZnO не активна. ZnO с примесью ионов (0,1—0,001%) тяжелых металлов весьма активна. Активирующее действие убывает в порядке убывания радиусов ионов в ряду $Bi^{3+} > Pb^{2+} > Tl^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$. Активность, отнесенная к одному атому активатора, уменьшается с ростом конц-ии активатора; одновременно цвет люминесценции изменяется из красного в зеленый. H_2S отравляет ZnO с примесью Pb или Cu и вызывает указанное изменение цвета свечения. Ионы Ca^{2+}, Ba^{2+}, Pb, Cu^{2+}, NO_3^- и NO_2^-, введенные в реакционную среду, отравляют активированную ZnO. Все эти ионы, кроме Ca^{2+} и Ba^{2+}, изменяют цвет свечения. Отравляющее действие приписано адсорбции ядов на ZnO. Зависимость кол-ва адсорбированного на ZnO красителя от конц-ии красителя в р-ре выражается изотермой типа Лэнгмюра. Такой же вид имеет кривая зависимости средней скорости р-ции от конц-ии красителя. На этом основании сделан вывод, что р-ция протекает в адсорбционном слое. Прокаливание ZnO с Pb или Cu при 600—800° или сжатие при давл. 4000—10 000 *кГ/см*^{2} снижает активность на 50—90% и изменяет красный цвет свечения на зеленый. Сделан вывод, что ионы тяжелых металлов входят в состав активного центра фотокатализатора, создавая специфич. распределение энергетич. уровней, которое нарушается соседними центрами при близком их расположении и ядами. Из параллелизма между активностью и цветом свечения и влияния радиуса иона металла сделан вывод, что активные центры сравнительно лабильны и в них нарушена регулярная структура кристалла. А. Х.

22067. Образование фотографических позитивов на деформированных кристаллах хлорида серебра. Л е й д х е й с е р, К у к (Formation of photographic positives on strained single crystals of silver chloride. L e i d h e i s e r H e n r y, Jr, C o o k F r a n c e s H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 595—596 (англ.)

Продолжены (РЖХим, 1955, 8460) исследования фотографич. свойств монокристаллов AgCl. Из монокристалла AgCl резцом вытачивали шар при слабом белом или нормальном красном освещении. Далее кристалл протравливали в разб. кислом фиксаже или р-ре NaCN при красном свете, экспонировали 2 мин.

под полоской черной бумаги в свете 150-*вт* лампы и проявляли в Дектоле 2 сек. Цикл: травление, экспонирование и проявление повторяли несколько раз. 1-е или 2-е экспонирование давало позитивное изображение, последующие — негативное. Появление негатива совпадало с образованием резкой неискаженной картины травления поверхности кристалла. После получения нескольких последовательных негативов кристалл снова обтачивали тупым резцом до шара меньшего диаметра для получения сильных и глубоких деформаций. Такой кристалл после каждого из 8—10 указанных циклов давал только позитив. Отжигом при т-ре > 380° или растворением деформированного поверхностного слоя снова превращали такой кристалл в «негативный». Результаты опытов не зависят от кристаллографич. типа экспонированной поверхности. Предложено объяснение явления. Механич. обработка создает глубоко проникающие деформации, благодаря которым при экспонировании образуется глубинное скрытое изображение, которое не разрушается при проявлении и обнаруживается только при последующих циклах после травления поверхности. Проявленное Ag образуется за счет подповерхностных центров. При последующей экспозиции часть подповерхностного скрытого изображения, оставшаяся от предыдущих экспозиций, разрушается вследствие явления, аналогичного соляризации. А. Х.

См. также: Фотохимия 22315—22319, 22334, 22338, 22339, 22622

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

22068. Изучение испарения малых количеств растворителя и определение его коэффициента диффузии. Кайятт (Essai sur l'évaporation de faibles quantités d'un solvant et sur la détermination de son coefficient de diffusion. Cailliatte Ch.), Chim. analyt., 1954, **36**, № 12, 327—329 (франц.)

Наблюдения медленного испарения остатков р-рителя (пентана) из р-ра со следами душистой эссенции (нероловой или анисовой) в открытой колбе, находящейся на чашке аналитич. весов, показывают, что скорость процесса практически не зависит от т-ры и обусловлена диффузией пентана в воздух через горло колбы. Из зависимости убыли веса от времени найден коэфф. диффузии пентана (0,093 *см²/сек*). Л. Р.

22069. Рассеяние рентгеновских лучей смесями метанола с водой. Радченко И. В., Шестаковский Ф. К., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1456—1458

Получены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водой, метанолом и их смесями с содержанием 20, 30 и 50 вес.% CH_3OH. Снимки производились при т-ре 13° в Mo-K_α-излучении, монохроматизированном отражением от кристалла каменной соли. На основании сопоставления полученных кривых сделан вывод, что присутствие метанола (вплоть до 30 вес. %) укрепляет структуру воды. При 30 вес. % метанола (одна молекула CH_3OH на четыре молекулы H_2O) второй максимум на кривой интенсивности выражен наиболее резко. Отмечается, что этот результат согласуется с наличием при 30 вес. % CH_3OH максимума адиабатич. сжимаемости, а также теплоты смешения смесей $H_2O — CH_3OH$. О. С.

22070. Влияние концентрации на оптические свойства растворов акридина и его производных. Левшин Л. В., Докл. АН СССР, 1954, **96**, № 3, 473—476

Исследовано влияние конц-ии на оптич. свойства акридиновых соединений. Показано, что концентрационные эффекты обусловлены ассоциацией молекул этих соединений. В зависимости от структуры молекул ассоциация осуществляется различными способами. При соединении молекул «в цепочку», как показывает сравнение спектров поглощения 9,9'-биакридила и конц. р-ра акридина, взаимодействие между частями ассоциированной молекулы невелико и форма поглощения изменяется мало. Спектры поглощения отдельных акридиновых соединений изменяются неодинаково. Обнаружено, что УФ-полосы поглощения оказываются наиболее чувствительными к изменению конц-ии. При соединении плоских молекул «в стопку» (плоскости молекул расположены на малом расстоянии параллельно друг к другу) взаимодействие между частями ассоциированной молекулы велико и спектр поглощения может существенно изменять свою форму. Это показано на примере р-ров 3,6-диаминоакридина (I) в этиловом спирте. Ассоциация «в стопку» наблюдается у молекул, имеющих симметрично расположенные группы заместителей и, повидимому, осуществляется с помощью этих групп. Отмечается важная роль молекул р-рителя в процессе соединения акридиновых молекул между собою. Изменение спектров люминесценции с конц-ией изучено на примере р-ров 9-аминоакридина (II) в этиловом спирте. С увеличением конц-ии спектр люминесценции меняет форму и сдвигается в сторону длинных волн. Спектр люминесценции может быть получен суперпозицией двух спектров, мономеров и димеров; найдено хорошее соответствие вычислений и опыта, если принять, что при конц-ии $1 \cdot 10^{-4}$ *г/см³* 80% излучения обусловлено мономерами, а 20% — димерами. Изменение спектров люминесценции наблюдалось также у 2-хлор-9-аминоакридина и у I. Определение грамм-молекулярных объемов для двух глицериновых р-ров II показало, что при увеличении конц-ии от $C_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ *г/см³* до $C_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ *г/см³* средний объем молекул возрастает примерно вдвое; это рассматривается как доказательство ассоциации молекул II. Влияние конц-ии на поляризационный спектр изучено на примере р-ров I. Изменение спектра поляризации с конц-ией объясняется, повидимому, агрегацией молекул, изменяющей взаимное расположение поглощающих диполей. Отмечается, что в некоторых случаях на развитие концентрационных эффектов у р-ров акридиновых соединений оказывает влияние миграция энергии возбуждения. И. Л.

22071. О новом случае молекулярного рассеяния света, наблюдаемого при растворении двух неограниченно смешивающихся жидкостей. Симова (Върху един нов случай на молекулярно разсейване на светлината, наблюдаван при разтварянето на две неограничено смесващи се течности. Симова П.), Изв. на Българ. АН, Отд. физ.-матем. и техн. н., сер. физ., 1952, (1954), **3**, 3—12 (болг.; рез. русс., нем.)

Исследованы причины возникновения интенсивного молекулярного рассеяния света при растворении HCOOH в бидистилл. воде. При дистилляции 50%-ного и 30%-ного р-ров HCOOH в обыкновенную кювету для исследования спектров комб. расс., имеющую т-ру 10—15°, получены обычные спектры комб. расс. Однако при дистилляции в кювету, охлажденную твердой CO_2, замерзший дистиллат (после того, как он растает) излучает в течение нескольких часов интенсивное рассеяние, переходящее затем в обычное комбинационное рассеяние. Это явление может быть повторено произвольное число раз. Спец. опытами показано, что описанное явление не обусловлено флуоресценцией, и сделан вывод, что оно является классич. молекулярным рассеянием, обусловленным строением р-ра и кинетикой растворения. При смешении HCOOH с водой происходит распад ассоциированных молекул чистых

компонентов и образование новых, состоящих из молекул к-ты и воды. Правильное распределение молекул обоих компонентов происходит не сразу, и временно возникают островки чистой к-ты и чистой воды, число и величина которых уменьшаются со временем, и р-р становится оптически более однородным. И. Г.

22072. Растворимость метаванадата аммония в присутствии инертных электролитов. Степень конденсации метаванадата. Трухильо, Техера (La solubilidad del metavanadato amonico en presencia de electrolitos inertes. El grado de condensacion de los metavanadatos. Trujillo R., Tejera E.), An. Real. Soc. española fís. y quím. Ser. B., 1954, **50**, № 4, 399—406 (исп.; рез. нем.)

Определена растворимость NH_4VO_4 (I) в воде и водн. р-рах KCl при 0°(конц-ия KCl изменялась от $3{,}14\cdot10^{-3}$ до $2{,}595\cdot10^{-2}$ *моль/л*). Найдено, что при 0° коэфф. активности I в насыщ. водн. р-ре равен 0,588. Вычислены коэфф. активности (f) I в водн. р-рах KCl. Так как конц-ии р-ров очень малы, принимается, что для изучаемых р-ров справедлив предельный закон Дебая — Гюккеля. Определяя по эксперим. данным наклон прямой ($\lg f$, $\sqrt{\mu}$) (μ — ионная сила р-ра) и сравнивая его с теоретич., авторы приходят к выводу, что степень ассоциации иона метаванадата равна 4. И. Л.

22073. Новые данные о гидратации ионов. Журне, Вадон (Acquisitions récentes concernant l'hydratation des ions. Journet Georges, Vadon Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 593—607 (франц.)

Обзор. Библ. 21 назв. .О.С

22074. К вопросу об ионной гидратации, истории этого понятия, его определении и значении. Рёйвен (Lets over ionenhydratatie, zijn geschiedenis, bepaling en betekenis. Ruyven B. H.), Chem. weekbl., 1954, **50**, № 30, 517—522 (голл.)

Обзор. Библ. 28 назв. О. С.

22075. Функция кислотности Гамметта для системы $CH_3COOH - H_3PO_4 - H_2O$. Кнесль, Рочек, Марек (Hammettova funkce kyselosti soustavy kyselina octová — kyselina fosforečná — voda. Knessl Otto, Roček Jan, Marek Miroslav), Chem. listy, 1955, **49**, № 3, 302—305 (чеш.)

Определены функции кислотности Гамметта H_0 при т-ре 20 ± 2° для системы $CH_3COOH - H_3PO_4 - H_2O$ (в интервале конц-ии H_3PO_4 0—15% и H_2O 0—6%), являющейся буферной смесью для изучения кислотного катализа в среде CH_3COOH. Использовалась спектрофотометрич. методика; индикатором служил *n*-нитроанилин (pK + 1,11). Необходимо использовать свежеприготовленные р-ры H_3PO_4, так как продолжительное хранение р-ра приводит к разложению к-ты. На основании полученных результатов построен график зависимости H_0 от состава тройной системы. H_0 изменяется в пределах 0—2. Точность измерений составляет ± 0,02 H_0. В. С.

22076. Вторая константа диссоциации фосфорной кислоты при температурах от 60 до 90° С. Чута, Полей (Druhá disociační konstanta kyseliny fosforečné od 60° do 90°C. Čuta František, Polej Bohumil), Chem. listy, 1955, **49**, № 4, 473—477 (чеш.)

С помощью стеклянного электрода измерены pa_H р-ров смеси KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 при 60, 70 и 90° и при ионной силе р-ра 0,1; 0,05; 0,01; 0,005. Из измеренных значений pa_H, рассчитанных значений коэфф. активности и отношения конц-ий солей путем экстраполяции на нулевую ионную силу рассчитаны pK_2 для H_3PO_4: 7,215 (60°); 7,235 (70°); 7,240 (80°) и 7,245 (90°). Ошибка измерений составляет ± 0,005 единиц pK. V. Kacena

22077. Триэтиламин как буферное вещество. Бейтс, Шварценбах (Triäthanolamin als Puffersubstanz. Bates Roger G., Schwarzenbach G.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 5, 1437—1439 (нем.; рез. англ.)

Определены pH буферной смеси триэтиламина и его солянокислой соли при 20, 25 и 30°. pH вычислены по значениям термодинамич. константы кислотной диссоциации K иона триэтиламмония. pK определялось экстраполяцией pK' до $\mu = 0$, а pK' вычислялось по ф-ле: $pK' = pwH + 2\lg f = pwH - 2A\sqrt{m}/(1 + b\sqrt{m})$ (f — коэфф. активности одновалентных ионов в цепи: $Pt(H_2) \mid (HOC_2H_4)_3N\cdot HCl_{(m)};\ (HOC_2H_4)_3N_{(m)}) \mid AgCl, Ag$, m — моляльность р-ра, A и b — постоянные. Получены значения pK: 7,87 (20°); 7,77 (25°) и 7,68 (30°). pH в интервале ионной силы р-ра μ от 0,005 до 0,1 вычислялись по ур-нию: $pH = pK + \lg[B]/[HB] + \Phi(\mu)$, где [B] и [HB] — конц-ии триэтиламина и его соли, $\Phi(\mu)$ — член, зависящий от μ. Триэтиламин рекомендуется как буферное в-во с областью pH 7—8,5. Е. И.

22078. Доннановское равновесие в растворах полиэлектролитов. Нагасава, Накодзи, Кагава (高分子電解質溶液の Donnan 膜平衡について. (高分子電解質の研究. 第 28 報). 永澤滿, 名古路壽男, 香川毓美), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 9—11 (япон.)

Термодинамическим путем выведены ф-лы для мембранного потенциала и осмотич. давления р-ров полиэлектролитов. Эти величины определены также экспериментально в р-рах сульфата целлюлозы и сернокислых эфиров поливинилового спирта.

Chem. Abstrs., 1955, **49**, № 3, 1406; Katsuya Inouye.

22079. Парциальные молальные объемы углеводородов в водном растворе. Мастертон (Partial molal volumes of hydrocarbons in water solution. Masterton W. L.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1830—1833 (англ.)

Определены с точностью до седьмого десятичного знака в интервале т-р 10—40° плотности водн. р-ров и вычислены парц. моляльные объемы ψ бензола, метана, этана и пропана. Установлено, что при данной т-ре величина ψ не зависит от конц-ии. Все найденные значения ψ оказались меньше, чем ψ тех же углеводородов в неполярных р-рителях. Это уменьшение объема объясняется аномально высоким внутренним давлением воды. Температурные зависимости ψ алифатич. углеводородов и бензола отличны, что указывает на различие структуры р-ров в этих случаях. Для бензола эта зависимость носит линейный характер, и увеличение объема с т-рой авторы связывают с нормальным термич. расширением. В случае алифатич. углеводородов, помимо нормального термич. расширения, повидимому, сказывается разрушение ячеечной структуры воды вокруг молекулы алифатич. углеводородов. И. Л.

22080. Сопротивление на границе двух жидкостей. III. Влияние молекулярных свойств. Синфелт, Дриккамер (Resistance in a liquidliquid interface. III. The effect of molecular properties. Sinfeld J. H., Drickamer H. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1095—1099 (англ.)

Описанным ранее методом (часть II, Tung L. H., Drickamer H. G., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 10) с применением радиоактивного изотопа S^{35} измерена скорость диффузии S через поверхность раздела (ПР) между двумя частично смешивающимися р-рителями. Рассчитаны коэфф. диффузии и межфазный коэфф. переноса α, определяемый ур-нием $\overline{J} = \alpha[C(0^-, t) - mC \times (0^+, t)]$, где $\overline{J}$ — суммарный поток молекул через

единицу ПР, $C(0^-, t)$ и $C(0^+, t)$ — конц-ии по обе стороны ПР в момент t и m — коэфф. распределения S. Получены значения $\alpha \cdot 10^6$ *см/сек*: для системы анилин—метилциклогексан при 0; 16,5 и 37,3°, соответственно 13,2; 60,5; 65,5; для системы нитробензол — *н*-гептан (I) при 0 и 16,5° 112 и 529; для системы анилин — I при 17,3 и 32,2° 18,5 и 64,0; для системы нитрометан—I при 17,7° 125; для системы фенол — I при 40,6° 25,8; для системы муравьиная к-та — I при 17,3° 0,442. Не обнаружено прямой связи между α и дипольным моментом жидкостей, а также межфазным поверхностным натяжением γ. При введении в систему поверхностно-активного в-ва (полиоксиэтиленсорбитанмонолаурата) γ уменьшается вдвое, а α не изменяется. Показано, что сопротивление диффузии на границе неполярной жидкости с полярной увеличивается с ростом способности последней к образованию водородных связей (эту способность авторы оценивают по растворимости в воде), так как они затрудняют вращение молекул и препятствуют диффузии S через ПР. Процесс перехода диффундирующей молекулы из одной жидкости в другую аналогичен адсорбции на твердом теле и напоминает ван-дер-ваальсову адсорбцию при малом сопротивлении и хемосорбцию при большом. По методам теории абс. скоростей р-ций рассчитаны энергии активации межфазного переноса ΔF, равные для изученных систем 12—16 *ккал/моль* и в несколько раз превышающие энергию активации свободной диффузии. ΔF больше для систем, в которых имеются водородные связи. Большая величина ΔF указывает на то, что через ПР может пройти лишь малая часть всех ударяющихся о нее молекул. И. С.

См. также: Растворимость 21714, 21951, 21954, 21957, 21961, 21966, 22008, 22164. Диффузия 21779, 21862, 21884, 22084. Структура р-ров 21679, 21700, 21705, 21713, 21715, 21718, 21726, 21727, 21868, 22086. Твердые р-ры 21781. Расплавы 22102. Др. вопр. 21590, 21593, 22052

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

22081. Электропроводность хлорида и иодида триметилфениламмония в воде и в диметилформамиде при 25°. Серс, Уилхойт, Досон (Conductances of trimethylphenylammonium chloride and iodide in water and in dimethylformamide at 25° C. Sears Paul G., Wilhoit Eugene D., Dawson Lyle R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1274—1276 (англ.)

Для сравнения с измеренной ранее (РЖХим, 1955, 48560) электропроводностью солей К и Na в диметилформамиде (I) измерена эквивалентная электропроводность Λ хлорида (II) и иодида (III) триметилфениламмония в I и в воде в интервале конц-ий C $0{,}6 \cdot 10^{-4}$—$30 \cdot 10^{-4}$ н. Наклон прямой (Λ, $\sqrt{C}$) для водн. р-ров хорошо согласуется с теоретическим (вычисленным по ур-нию Онзагера), что позволяет вычислить Λ_0 по ур-нию Шедловского. В водн. р-ре Λ_0 равно 111,0 и 111,5 $ом^{-1}$ $см^2$ соответственно для II и III. Наклон прямой (Λ, $\sqrt{C}$) в I значительно отличается от теоретического, поэтому Λ_0 было найдено путем экстраполяции по описанному ранее методу (Shedlovsky T., J. Franklin Inst., 1938, **225**, 739). В I Λ_0 равно 86,9 и 84,2 $ом^{-1}$ $см^2$ для II и III соответственно. Показано, что II и III лишь немного более диссоциированы в воде, чем в I. Для II и III $\Lambda_0\eta = 0{,}65$—$0{,}70$ (η — вязкость). В I при высоких конц-иях $\Lambda_{II} < \Lambda_{III}$, тогда как при низких конц-иях $\Lambda_{II} > \Lambda_{III}$, что объясняется бо́льшими размерами иона J^- благодаря его взаимодействию с I. А. Г.

22082. Измерение электропроводности и вязкости растворов бромида лития в смеси из 50 : 50 весовых процентов метанола и ацетона в интервале температур от 20 до — 50°С. Досон, Хагстром, Серс (Conductimetric and viscometric behavior of lithium bromide in 50—50 weight per cent methanol-acetone at temperatures within the range 20° to —50° C. Dawson Lyle R., Hagstrom Richard A., Sears Paul G.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 6, 341—343 (англ.)

Измерены эквивалентная электропроводность Λ, вязкость и плотность р-ров LiBr в интервале конц-ий c $4{,}18 \cdot 10^{-2}$ — 4,14 *Мл* в смеси метанола и ацетона. Из зависимости (Λ, $\sqrt{c}$) путем экстраполяции по методу Шедловского найдено (при 20°) $\Lambda_0 = 117{,}5$ $ом^{-1}$ $см^2$ и константа диссоциации $K = 4{,}8 \cdot 10^{-2}$. Зависимость $\lg \Lambda$ от $1/T$ для малых c выражается прямыми с одинаковыми коэфф. наклона. Предполагая наличие такой же зависимости $\lg \Lambda_0$ от $1/T$ (РЖХим, 1956, 478), авторы вычислили значения Λ_0 для T от 20 до — 50°. Произведение $\Lambda_0\eta_0$ почти постоянно для различных T, но слегка увеличивается при уменьшении T. Найдено, что $\lg(\Lambda\eta) = A + B(1/T)$ (A и B — константы). Наблюдается также линейная зависимость между $\lg \Lambda$ и $\lg \eta$, причем при малых c коэфф. наклона прямой ($\lg \Lambda$, $\lg \eta$) приближается к единице. А. Г.

22083. Изучение влияния температуры на проводимость диэлектриков в жидком состоянии. Гизонье (Étude de l'influence de la température sur la conductibilité des isolants à l'état liquide. Guizonnier Robert), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 10, 670—671 (франц.)

Описанным ранее методом (РЖФиз, 1954, 2712) измерялся начальный ток проводимости i_0, возникающий при наложении разности потенциалов на электроды, погруженные в жидкий диэлектрик. Исследовались CCl_4, C_6H_6, CS_2 и 6 масел-диэлектриков при т-рах от —10 до +60°, а также 9 расплавленных диэлектриков в интервале от т-ры плавления до 90°. Напряженность поля не превышала 2 *кв/см*. Найдена экспоненциальная зависимость между i_0 и $1/T$; из эксперим. данных вычислено среднее значение энергии активации, равное 0,41 *эв*, совпадающее с полученными ранее данными для толуола и изооктана. С. Ш.

22084. Самодиффузия ионов в расплавленном электролите под влиянием электрического поля. Ян Лин, Симнад (Self-diffusion of ions im molten electrolyte under the influence of an electric field. Yang Ling, Simnad M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1295—1298 (англ.)

Выведено ур-ние распределения радиоактивного изотопа, переходящего в расплав из анода при электролизе расплавленной соли, в функции расстояния x от поверхности анода, с учетом как миграции под действием электрич. поля, так и диффузии, при допущении, что в переносе тока участвуют только катионы: $c = (c_0/2)\{[1 + \operatorname{erf}[(KEDt - x)/2(Dt)^{1/2}]] + \exp(KEx) \times [1 - \operatorname{erf}[(KEDt + x)/2(Dt)^{1/2}]]\}$, где C — конц-ия радиоактивного изотопа в момент времени t на расстоянии x ($C = C_0$ при $x = 0$), $K = (Ze/300) \cdot (1/kTl)$ (l — расстояние между электродами), E — разность потенциалов между электродами. На основе полученного ур-ния произведен анализ величин ошибок при вычислении подвижности ионов μ по ур-нию: $\mu = (dl/tE)$ (d — определяемое авторадиографическим методом расстояние, пройденное ионами радиоактивного изотопа за время t), обусловленных пренебрежением эффектом диффузии. Показано, что эти ошибки уменьшаются с увеличением t и E. Для получения точных значений μ следует производить измерения при различных значениях t и E и затем откладывать полученные значения графи-

чески относительно $1/t$ или $1/E$; истинные значения μ находят экстраполяцией до $1/t = 0$ или $1/E = 0$. В. А.

22085. **Новый способ вычисления чисел переноса в растворах сульфата цинка. Стокс** (An alternative computation of the transference numbers in zinc sulfate solutions. Stokes R. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3219 (англ.)

Пользуясь значениями э. д. с. E_t^A цепи: $Pb-PbSO_4|$ $|ZnSO_4(m_1)|ZnSO_4(m_2)|PbSO_4-Pb$ (РЖХим, 1955, 23343) и э. д. с. E_t^B цепи: $Zn-Hg|ZnSO_4(m_1)|ZnSO_4 \times$ $\times (m_2)|Zn-Hg$ (Purser E. P., Stokes R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5650), автор вычисляет числа переноса при помощи соотношений $t_{Zn^{2+}} = dE_t^A/dE$ и $t_{SO_4^{2-}} = 1 - t_{Zn^{2+}} = dE_t^B/dE$, где $dE = dE_t^A + dE_t^B$. Методом наименьших квадратов найдено: $E_t^B = 0{,}6281E +$ $+ 1{,}257 \cdot 10^{-3}E^2 + 1{,}734 \cdot 10^{-5}E^3$, откуда $1 - t_{Zn^{2+}} =$ $= 0{,}6281 + 2{,}514 \cdot 10^{-3}E + 5{,}202 \cdot 10^{-5}E^2$. Вычисленные автором значения $t_{Zn^{2+}}$ хорошо согласуются с найденными в указанных работах и дают более плавную кривую ($t_{Zn^{2+}}$, $\sqrt{m}$) в области $m = 0{,}1$ M, чем в прежних работах. А. Г.

22086. **Определение саморегулирующейся концентрации индикатора позади движущейся границы в разбавленном растворе; система KCl — NaCl в воде при 25°. Мьюр, Грехэм, Гордон** (The determination of the adjusted indicator concentration behind a moving boundary in dilute solution; the system potassium chloride — sodium chloride in water at 25°. Muir D. R., Graham J. R., Gordon A. R.) J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2157—2160 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1953, 8257) произведено дальнейшее уточнение предложенного авторами приближенного метода определения саморегулирующейся конц-ии (C_i) иона-индикатора близ движущейся границы (ДГ), основанного на измерении электропроводности р-ра в непосредственной близости от ДГ. С целью проверки, сравнима ли получаемая при этом точность измерений с точностью обычных измерений чисел переноса (t) по методу «уравновешенной» ДГ (Hartley G. S. и др., Trans. Faraday Soc., 1934, **30**, 648; 1936, **32**, 795) и можно ли определяемое таким путем для р-ров разной конц-ии отношение Кольрауша $C_i/C = t_i/t = r$ (C — конц-ия основного иона) экстраполировать к бесконечным разбавлениям для последующего вычисления предельных ионных электропроводностей λ), была проведена серия измерений C_i для системы KCl — NaCl при 25° (NaCl — индикатор). Показано, что точность не уступает точности обычных измерений, а экстраполяция r к $C = 0$ вполне допустима и для данной системы дает $r_0 = 0{,}8075$. Вычисленные значения λ для K^+, Na^+ и Cl^- соответственно равны 73,46; 50,05 и 76,39, что очень близко к значениям λ, полученным экстраполяцией литературных данных для чисел переноса (73,50; 50,10 и 76,35). Точность описанного метода тем выше, чем больше разница λ основного и индикаторного ионов. С помощью этого метода можно определять λ в любых р-рителях, в которых возможны точные измерения электропроводности. И. З.

22087. **О термодинамике электродов. Уве-Берг** (On the thermodynamics of electrodes. Owe Berg T. G.), Appl. Scient. Res., 1954, **A4**, № 5-6, 414—420 (англ.)

Ранее развитые автором представления о применении 2-го начала термодинамики к необратимым процессам (РЖХим, 1955, 48458; 1956, 21912) использованы для термодинамич. рассмотрения электродных процессов. При помощи предложенной автором ф-лы $V_0 =$ $= (n\Delta_H - \Delta_M)/23n$ вычислены и сопоставлены с опубликованными опытными данными стандартные электродные потенциалы V_0 (Δ — разница между теплотами образования водн. ионных соединений какого-либо элемента и калия, имеющих одинаковый анион; индексы H и M относятся соответственно к водороду и к металлу; n — валентность элемента). Н. Х.

22088. **О термодинамике потенциалов жидкостных границ. Уве-Берг** (On the thermodynamics of liquid junction potentials. Owe Berg T. G.), Appl. Scient. Res., 1954, **A4**, № 5-6, 421—434 (англ.)

Развиты представления о природе потенциалов (П), возникающих на границе двух соприкасающихся р-ров электролитов. По мнению автора, П этого типа складываются из трех частей: контактного П, диффузионного П и П переноса. Путем применения ранее предложенных соотношений (см. пред. реф.) получены ф-лы для вычисления этих П. Рассчитанные при помощи ф-л автора П на границах р-ров электролитов сопоставлены с опубликованными опытными даными. Н. Х.

22089. **Основы электрохимии. Уве-Берг** (The fundamentals of electrochemistry. Owe Berg T. G.), Appl. Scient. Res., 1954, **A5**, № 1, 31—44 (англ.)

Критикуется представление о ионах в р-рах. Используя результаты своих работ (см. пред. реф.), автор делает попытку объяснения электрохим. явлений, в том числе электродных потенциалов, прохождения тока через р-ры электролитов, не используя это представление. Н. Х.

22090. **Потенциалы натяжения. Дадли, Эллиотт Мак-Фадден, Шемилт** (Strain potentials. Dudley R. S., Elliott R., McFadden W. H., Shemilt L. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 585 (англ.)

Измерялась разность потенциалов («потенциал натяжения» φ) между растянутым под нагрузкой и ненагруженным Cu-электродом в виде проволоки. φ увеличивается с увеличением нагрузки на электроде, доходя до 30 *мв* в 0,05 н. $CuSO_4$ при 85°. С понижением конц-ии р-ра и т-ры φ уменьшается. В р-рах $CuCl_2$ и KNO_3 φ не зависит от конц-ии. В $CuCl_2$ потенциал растянутого электрода более отрицателен, чем ненагруженного, в остальных р-рах — наоборот. А. Г.

22091. **Зависимость электроосмоса в переменном поле от температуры. VI. Ласло** (Die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose. VI. László Z.), Kolloid-Z., 1955, **141**, № 1, 4—6 (нем.)

В продолжение работы автора (сообщение V, РЖХим, 1955, 45565) изучен при 55, 20, 0 и —78° электроосмос в переменном поле через диафрагмы иенского стекла G3 и G4 пары из следующих жидкостей: ацетона (I), метилового (II), этилового (III) и изобутилового спиртов, а также р-ров KJ ($\sim$ 0,002 *г* на 100 *мл*) в I, II, III и соответствующего р-рителя. При —78° электроосмос сильнее, чем при комнатной т-ре. При —78° р-р перетекает к р-рителю, при комнатной т-ре — наоборот, что объясняется изменением подвижности и сольватации ионов и ассоциации жидкостей. При электроосмосе в поле постоянного тока жидкость поднимается всегда у отрицательного электрода. А. Г.

22092. **О механизме переноса кислорода через тонкие слои электролитов. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А.**, Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 876—879

Показано, что скорость восстановления (i) O_2 на Cu-катоде, покрытом тонкой пленкой 0,1 н. NaCl (толщиной δ' от $30 \cdot 10^{-4}$ до $640 \cdot 10^{-4}$ *см*), не контролируется диффузией, как это можно было бы ожидать, учитывая, что эти значения δ' меньше обычно принимаемой толщины эффективного диффузионного слоя δ

для неразмешиваемых электролитов с естественной конвекцией. Это доказывается тем, что опытные значения i превышают рассчитанные по ур-нию для чисто диффузионного механизма. Авторы делают вывод о конвекционном переносе O_2 через тонкие слои электролита и связывают это с саморазмешиванием внутри пленки (РЖХим, 1956, 5723). Расчет с использованием эксперим. значений i показывает, что диффузионный механизм осуществляется только при δ' порядка $30 \cdot 10^{-4}$ *см* и менее. При бо́льших значениях δ' пленка состоит из конвекционного и диффузионного слоев, причем доля последнего в общей величине δ' уменьшается с ростом δ'. Конвекционный механизм переноса O_2 через тонкие слои подтвержден опытами в условиях испарения р-рителя: понижение упругости водяного пара над электролитом от 17 до 11,5 *мм* рт. ст. приводит к усилению размешивания и росту i. Показано, что снижение упругости водяного пара над электролитом с 17 до 7,3 *мм* рт. ст. приводит к увеличению в 2—3 раза кол-ва поглощенного O_2 при коррозии Fe, покрытого пленкой 3% NaCl. Этот эффект также обусловлен уменьшением эффективной толщины диффузионного слоя и увеличением скорости доставки O_2 к поверхности металла в условиях усиленного испарения р-рителя. Г. Ф.

22093. Анодное растворение меди в фосфорной кислоте в условиях электрополировки. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Ржевская Е. В., Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим. н., 1955, № 2, 45—51

Исследовался процесс анодного растворения Cu в H_3PO_4 (уд. в. 1,32 и 1,55) в зависимости от текстурных изменений в металле, вызванных холодной прокаткой и термич. обработкой. В случае H_3PO_4 с уд. в. 1,32 выход по току (ВТ) равен 100% в интервале i 1—10*а/дм*^{2} и снижается при дальнейшем росте i. В более конц. H_3PO_4 ВТ, равный 100%, сохраняется только до $i = 1$*а/дм*^{2} и снижается до 33—34% при $i = 50$ *а/дм*^{2}. ВТ для текстурированных образцов Cu меньше, чем для нетекстурированных. Отражательная способность поверхности текстурированных образцов больше, чем нетекстурированных. Наклеп металла и связанные с ним внутренние напряжения не оказывают существенного влияния на ВТ и отражательную способность поверхности. При всех значениях i потенциал холоднокатаной текстурированной Cu положительнее потенциала отожженой нетекстурированной Cu. П. Щ.

22094. Пассивирование анодов при осаждении металлов из растворов их комплексных солей. Титов П. С., Осетрова Н. В., Сб. науч. тр. Моск. ин-та цвет. мет. и золота, 1955, № 25, 348—354

Изучена зависимость потенциала анода от i применительно к условиям электроосаждения Cu, Zn и Sn из р-ров комплексных солей. Показано, что в цианистых и пирофосфорных электролитах i анодного пассивирования возрастает с повышением конц-ии комплексных солей; в цинкатных р-рах наблюдается уменьшение i анодного пассивирования с повышением конц-ии цинката. По мнению авторов, это явление указывает на образование при анодном растворении металлов комплексных ионов с пониженным координационным числом. З. С.

22095. Анодные явления на алюминии высокой чистоты в растворах органических кислот. (Часть 1). Электролиз постоянным током в монокарбоновых кислотах (Часть 2). Электролиз постоянным током в дикарбоновых кислотах. Тадзима, Ито, Фукусима (有機酸浴における高純度アルミニウムの陽極現象. (第1報). モノカルボン酸浴における直流電解. (第2報). ジカルボン酸による直流電解. 田島榮, 伊藤祐保, 福島敏郎), 電氣化學. Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 6, 296—300; № 7, 342—344 (япон.; рез. англ.)

Часть 1. Исследовалось катодное и анодное поведение Al при 25° при электролизе постоянным током различной плотности в р-рах HCOOH (I), CH_3COOH (II), C_2H_5COOH (III) и масляной к-ты (IV). В р-рах I (0,02—75 вес. %) и II (1—30 вес. %) анодное растворение Al, идущее часто по типу точечной коррозии, и параметры кривых «напряжение на ванне (v)— время t» (проходящих через максимум) тесно связаны с уд. электропроводностью применяемых электролитов. В 10—30%-ных р-рах III при $i = 0,5$ *а/дм*^{2} идет преимущественно анодное окисление Al и наблюдается рост v во времени. В очень разб. р-рах II и III Al-катоды покрываются белыми пленками гидроокиси Al, которые могут быть окрашены. В р-рах IV (0,25—2 вес. %) образуются мылообразные соединения Al, главным образом на катоде, а на кривых (v, t) наблюдаются неустойчивые флюктуации.

Часть 2. Исследованы анодные процессы на Al в р-рах щавелевой (V), малоновой (VI), янтарной (VII) и адипиновой (VIII) к-т при различных конц-иях и плотностях тока при 25°. При низких конц-иях V и VI Al-аноды растворяются и наблюдается образование очень тонких пленок, причем нередко появляются цвета интерференции. На кривых (v, t) наблюдаются максимумы. В более конц. р-рах V и VI происходит образование толстой анодной пленки и v повышается во времени. В р-рах VII и VIII на аноде образуются очень тонкие, компактные, однородные пленки, v растет во времени. v нередко достигает нескольких сот вольт, причем наблюдается пробой анодной пленки и появление электрич. дуги на поверхности анода. В случае VII на катоде образуется белый осадок $Al(OH)_3$. Отмечается, что изученные р-ры пригодны в качестве электролита для изготовления электролитич. конденсаторов. И. З.

22096. Переход водорода в сталь и железо при электролитической обработке и травлении. Баймаков Ю. В., Квинт Г. И., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 72—83

Показано, что после длительной катодной поляризации образцов из стали (0,14% C, 0,35% Mn, 0,024%P, 0,040% S и следы Si) и армко Fe в р-рах H_2SO_4 (10—30%), Na_2SO_4 (10%) и NaOH (10%) и травлении в р-рах H_2SO_4 водород (I), внедряясь в металл, снижает его упругие свойства (удлинение, ударная вязкость) и увеличивает твердость и предел пропорциональности. Содержание I в металле растет с повышением т-ры и увеличивается линейно с ростом i; при $i > 5$ *а/дм*^{2} достигается предельное содержание I, не зависящее от i. Добавки замедлителя «ЧМ» (5 *г/л*) и NaCl (5 *г/л*) снижают насыщение металла I при травлении и не оказывают влияния при электролитич. выделении I. Показано, что содержание I в стали при травлении в H_2SO_4 при 55° линейно падает с увеличением расстояния от поверхности; из этих данных вычислен коэфф. диффузии I в сталь ($1 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}*/сек*). Конц-ия I, растворяющегося в стали и Fe, ниже конц-ии I в электролитич. Fe. Авторы приходят к выводу, что электролитич. обезжиривание Fe-катода в щел. р-рах не вызывает водородной хрупкости, и декапировка в разб. р-рах сильных к-т при комнатной т-ре также безопасна в отношении попадания I в металл. Рассматривается механизм перехода I в металл, а также природа р-ра I в Fe и стали. В. Р.

22097. Влияние фторидов и других добавок на катодный потенциал титана во фтористоводородной кислоте. Страуманис, Ши, Шлектер (Effect of fluorides and other addition agents on the cathodic potential of titanium in hydrofluoric acid. Straumanis M. E., Shih S. T., Schle-

c h t e n A. W.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 10, 573—576 (англ.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1955, 3513; 1956, 3525) изучено влияние NH_4F (I), KF (II), NaF (III), агар-агара (IV), гуммиарабика (V) и метиленовой синей (VI) на катодный потенциал (φ) Ti в 0,1 н. HF при разных плотностях тока *i*. Измерения проводились в ячейке с мешалкой и с Pt-анодом, без удаления воздуха; нерабочая часть поверхности Ti-электрода экранировалась слоем парафина. В присутствии **I**, **II**, **III** φ сдвигается в отрицательную сторону; этот сдвиг тем сильнее, чем выше конц-ия и чем меньше радиус катиона добавки. Так, в р-ре 0.1 *M* HF + 1·*M* I φ возрастает на 0,88 *в* при $i = 50$ *а/см*². Линейная зависимость φ от *i*, имеющая место в отсутствие добавок, переходит в логарифмич. при конц-иях добавок, больших чем 4 *M* для **I**, 1 *M* для **II** и 0,3 *M* для **III**. При меньших конц-иях **I**, **II**, **III** зависимость φ от *i* линейна при малых *i* и логарифмич. при больших *i*. Переход линейной зависимости φ от *i* в логарифмич. сопровождается прекращением растворения Ti в к-те. В присутствии **IV**, **V**, **VI** (0,005—0,02 вес. %) зависимость φ от *i* линейна; для **IV** (0,1 вес. %) и **V** (0,2%) φ отрицательнее, для **VI** — положительнее, чем φ в чистом р-ре HF. Добавка комплексного фторида Na и Ti дает результаты, не отличающиеся от полученных с добавкой III. Ti не растворяется в комплексном р-ре цитрата Ti; φ сдвинут в отрицательную сторону, зависимость φ от *i* логарифмич. Обсужден вопрос о механизме влияния добавок на φ. Г. Ф.

22098. Электрохимическое фторирование. I. Об электрохимическом фторировании неорганических соединений. Анодное образование сульфурилфторида. Ш м и д т, Ш м и д т (Electrochemische Fluorierung. I. Über die elektrochemische Fluorierung anorganischer Verbindungen. Anodische Bildung von Sulfurylfluorid. S c h m i d t H a n s, S c h m i d t H e r m a n n D i e t r i c h), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 5-6, 289—299 (нем.)

На основе рассмотрения литературных данных, полученных при изучении электролиза в системах HF — H_2O (конц-ия H_2O очень мала), NH_3 — HF и SO_3 — HF, развиты представления о механизме анодных процессов электрофторирования неорганич. в-в, основанные на предположении о первичности акта разряда иона F^- с образованием атома F. Автор предполагает, что взаимодействие атомов F с H_2O или с NH_3 приводит к образованию промежуточных продуктов HOF, NH_2F, NHF_2. Замена H на F в HOF или распад этого соединения ведет к образованию F_2O. Анодный процесс при электролизе системы HSO_3F + HF заключается, по мнению автора, в электрохим. образовании SO_2F_2 с выделением F_2O или O_2. Изучался электролиз смеси $SO_3 + KHF_2 + HF$ при применении бездиафрагменного поливинилхлоридного электролизера, Fe-катодов и Ni-анодов ($t = 0°$, $I = 0{,}005$ *а/см*²). В анодном газе определялось содержание F_2O и SO_2F_2. Выход по току F_2O составлял от 2 до 9%, выход по току SO_2F_2 от 4,9 до 21%. Н. Х.

22099. Полярографическое и потенциометрическое титрование цианидных комплексов кадмия. Ф л е н г а с (Polarographic and potentiometric titration of the cadmium cyanide complexes. F l e n g a s S. N.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 1, 62—70 (англ.)

Изучено полярографич. восстановление Cd (2+) из р-ров $CdSO_4$+0,5 *M* $NaNO_3$, содержащих различные кол-ва KCN. По мере повышения отношения $R = [CN]/[Cd]$, кроме волны восстановления Cd^{2+}, постепенно появляются 3 новых волны при более отриц. *E*. Волна восстановления Cd^{2+} исчезает при $R > 3$. При $R > 1$ наблюдаются еще 2 волны, причем первая из них исчезает при $R = 4$. Высота второй волны возрастает при $R = 5$ почти до высоты волны восстановления Cd^{2+}, а при дальнейшем увеличении *R* падает вследствие появления третьего комплекса. При $R = 50$ вторая волна исчезает и остается только третья, высота которой достигает максимума при $R = 25$, а затем постепенно уменьшается. Вплоть до $R = 30$ величина суммарного диффузионного тока почти постоянна. Коэфф. наклона кривой $[E, \lg i/(i_{пр} - i)]$ равен 0,0308 *в* для волны Cd^{2+} и 0,070 *в* для остальных волн. Эксперим. значения $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.) для $Cd(CN)_2$ (— 0,782 *в*), $Cd(CN)_3^-$ (— 0,940 *в*) и $Cd(CN)_4^{2-}$ (— 1,213 *в*) соответственно на 0,020, 0,090 и 0,100 *в* отрицательнее величин $E_{1/2}$, вычисленных для обратимых процессов при помощи предложенного ранее ур-ния (Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., 1947, **4**, 212) с использованием значений констант диссоциации (K_1) комплексных ионов, найденных путем потенциометрич. титрования (ПТ) р-ра 0,1 *M* $CdSO_4$ р-ром KCN с применением Cd-электрода. Средние значения K_1 для $Cd(CN)_2$, $Cd(CN)_3^-$ и $Cd(CN)_4^{2-}$ равны соответственно $2{,}5 \cdot 10^{-10}$; $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ и $0{,}77 \cdot 10^{-17}$, тогда как соответствующие значения кажущихся констант диссоциации (K_2), вычисленные из данных по $i_{пр}$ различных полярографич. волн при помощи закона действующих масс, равны $3{,}8 \cdot 10^{-7}$; $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ и $1{,}2 \cdot 10^{-13}$. На основании результатов ПТ идентифицирован также комплекс $Cd(CN)^+$, который настолько быстро диссоциирует, что соответствующая ему волна на полярограмме не появляется. Константы скорости диссоциации $Cd(CN)_2$, $Cd(CN)_3^-$ и $Cd(CN)_4^{2-}$, вычисленные с использованием K_1 и K_2, равны соответственно $2{,}7 \cdot 10^{-1}$; $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ и 1,9 *сек*$^{-1}$ (*моль/г*)$^{-1}$. Н. П.

22100. Определение потенциалов разложения расплавленных фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Д е л и м а р с к и й Ю. К., Г р и г о р е н к о Ф. Ф., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 5, 561—568

Усовершенствована методика определения потенциалов разложения (ПР) расплавленных солей, позволяющая уменьшать деполяризацию и устранять анодный эффект. Определены ПР расплавленных фторидов щел. и щелочноземельных металлов: KF (1000°) 2,54; NaF (1000°) 2,76; LiF (1000°) 2,20; MgF_2 (1400°) 2,25; CaF_2 (1400°) 2,40; SrF_2 (1440°) 2,43; BaF_2 (1400°) 2,58 *в*. Отмечается, что опытные величины ПР ниже полученных термодинамич. расчетом. ПР сопоставлены с стандартными теплотами образования солей: соответствия между этими величинами не обнаружено. Исходя из величин ПР, установлен электрохим. ряд металлов в расплавленных фторидах: Ba, Sr, Cd, Na, K, Mg, Li (при 1000°); K, Ba, Na, Li, Sr, Ca, Mg (при т-рах плавления). Отмечается, что в пределах одной группы периодической системы ПР фторидов увеличивается с увеличением ионного радиуса металла. Б. М.

22101. Потенциалы разложения окислов металлов, растворенных в расплавленных фосфатах. А н д р е е в а В. Н., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 569—575

Из (*I*,*v*)-кривых для окислов ряда металлов, растворенных в расплавленных фосфатах, путем экстраполяции прямолинейного участка кривой найдены следующие потенциалы разложения (ПР): $Na_4P_2O_7$ (I) при 1000°: 1,42 и 2,18 *в*; $NaPO_3$ (II) при 720°: 1,32 и 1,76 *в*; при 820°: 1,28 *в*; при 920°: 1,24 *в*. ПР окислов металлов в I при 1000° ZnO 1,24; WO_3 1,17; CdO 1,14; CoO 1,11; NiO 1,11; CuO 1,10; PbO 1,00; Fe_2O_3 0,95; MoO_3 0,94; Sb_2O_3 0,84 *в*; во II при 720°: WO_3 1,31; ZnO 1,30; CdO 1,28; Fe_2O_3 1,19 и 1,70; PbO 1,18; CoO 1,16; NiO 1,12; CuO 1,00; MoO_3 0,99 и 1,22; Bi_2O_3 0,90 и 1,12;

Sb_2O_3 0,85 и 0,96 *в*; во II при 820° и 920°: WO_3 1,24 и 1,16; ZnO 1,22 и 1,16; CdO 1,20 и 1,13; Fe_2O_3 1,11 и 1,03; PbO 1,13 и 1,09; CoO 1,12 и 1,08; NiO 1,06 и 1,01; CuO 0,96 и 0,92; MoO_3 0,95 и 0,90; Bi_2O_3 0,87 и 0,85; Sb_2O_3 0,83 и 0,81 *в*. В большинстве случаев конц-ия окисла была 5 мол. %. Применялись Pt-анод и W-катод; электролизером служили фарфоровые тигли, перед снятием (*I*, *V*)-кривых проводился предварительный электролиз. Обнаруженные вторые ПР в I и II, а также в присутствии некоторых окислов объяснены разложением комплексных ионов, которые при повышенных т-рах диссоциируют, и поэтому вторые ПР исчезают. По величинам ПР окислов построены электрохим. ряды металлов в расплавленных фосфатах при 1000°: в I Na, Zn, W, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Mo, Sb; во II Na, Zn, W, Cd, Pb, Co, Fe, Ni, Cu, Mo, Bi, Sb. Достоверность этих рядов подтверждена измерением э. д. с. цепей Якоби — Даниеля для систем Ni/Cu, Pb/Ni, Cu/Mo, Bi/Mo, Bi/Sb, Cu/Bi в тех же расплавах. Несовпадение электрохим. рядов в I и II объяснено образованием различных соединений окислов с I и II. Б. М.

22102. К изучению электролиза расплавленных солей. Дросбах (Zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener Salze. Drossbach Paul), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 6, 512—525 (нем.)

Предложенный автором (РЖХим, 1955, 16033) метод определения сопротивления ячейки при измерении переменным током различной частоты сравнивается с обычным компенсационным методом. Дано математич. обоснование рассмотренной автором ранее (Z. Elektrochem., 1952, 56, 31, 599) проблемы, касающейся процессов, протекающих при одновременном наложении постоянного и переменного токов. Для определения общего сопротивления системы находилось сопротивление электролитов $PbCl_2$, $CrCl_2$ и $CrCl_3$ при 640—740° в диапазоне частот 20—2000 *гц*. Определены сдвиг фаз при электролизе K_2TiF_6 в смеси KCl и NaCl (катодным осциллографом) и величины катодного и анодного сопротивлений (с разделением на омическую и емкостную составляющие) при разных частотах. Характер зависимости этих величин от частоты показывает, что скорость анодного и катодного процессов не лимитируется диффузией. Установлено, что на графитовом аноде протекает р-ция 1-го порядка и замедленным процессом является образование CO и CO_2. При электролизе $TiCl_4$ в смеси KCl + LiCl при 450° и силе тока $i = 0,3$ *а* наблюдается постепенный рост напряжения во времени. По мнению автора, в начале электролиза происходит р-ция Ti (4+) → Ti (3+), а затем протекают также процессы Ti (4+) → Ti, Ti (3+) → Ti (2+) и Ti (2+) → Ti, причем на аноде выделяются Cl_2 и CF_4 (РЖХим, 1955, 39825). При электролизе $CrCl_2$ и $CrCl_3$ в расплавах (KCl + NaCl) при 720—750° и *i* 0,5—0,6 *а* наблюдается рост напряжения во времени; Cr осаждается на катоде тонкими иглами с выходами по току 39,5 и 78% соответственно для расплавов $CrCl_2$ и $CrCl_3$. При электролизе расплава 20 *г* TlCl + 30 *г* (KCl + NaCl) при 600° и $i = 0,5$ *а* Tl осаждался на катоде с выходом по току 46,6%. Рассматриваются ур-ния для поляризации для различных лимитирующих стадий электродных процессов и некоторые из них применяются для анализа процесса выделения CF_4 из расплава PbF_2 на C-аноде. Приведены кривые зависимости электродных потенциалов (относительно электрода сравнения) от плотности тока для расплавов K_2TiF_6 + KCl + NaCl при 740°, K_2TaF_7 + KCl + + NaCl при 800°, KUF_5 + KCl + NaCl при 800° и $PbCl_2$ при 640°. Обсуждается методика определения потенциала работающего электрода. Б. Л.

22103. Методы измерения электродной поляризации. IV. Пьонтелли, Ривольта, Монтанелли (Meßmethoden der Polarisationsspannungen. IV. Piontelli R., Rivolta B., Montanelli G.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 1, 64—67 (нем.)

В продолжение работы одного из авторов (сообщение III, РЖХим, 1955, 13666) описывается ячейка для измерения прямым методом электродной поляризации (П) в расплавах. Применение бокового щелевого соединения исследуемого электрода с электродом сравнения (ЭС) позволяет осуществить равномерное распределение тока, хорошее отделение кислорода и запись быстрых процессов ($<10^{-4}$ сек.). Возникающая при использовании этого ЭС систематич. ошибка, связанная с омич. падением напряжения в тонком слое электролита (1—2 *мм*), может быть вычислена с достаточной степенью точности. При помощи указанной ячейки исследовался катодный процесс в системе Pb — $PbCl_2$ при 520°. В этой системе можно пренебречь катодной П, поскольку осциллографич. измерения показывают, что кажущаяся П обусловлена омич. падением напряжения. Показано, что наклон прямых (*E*, *i*) уменьшается при переходе от обычной ячейки к ячейке с щелевым соединением, причем в последнем случае падение напряжения соответствует вычисленному по электропроводности. Л. Г.

22104. Перенапряжение на электроде расплавленный $Pb/PbCl_2$. Пьонтелли, Штернхейм (Overvoltages at the electrode: Melted $Pb/PbCl_2$. Piontelli R., Sternheim G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1358 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (см. пред. реф.) изучалось анодное и катодное перенапряжение η на электроде расплавленный $Pb/PbCl_2$, причем ячейка отличалась от описанной ранее формой электрода сравнения (Ag-диск, заключенный в алундовую трубку). Зависимость η от *i* при 530° является линейной (измерения производились при двух положениях электрода сравнения на расстоянии 2,5 и 3,5 *мм* от поверхности электрода). Авторы полагают, что анодное и катодное η обусловлены в этом случае только омич. падением напряжения между электродами, что подтверждается осциллографич. измерениями. Б. Л.

22105. Физико-химические модели нервного возбуждения. Бонхёффер (Modèles physico-chimiques de l'excitation nerveuse. Bonhoeffer K. F.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, 521—529 (франц.)

Доклад на конференции Физ.-хим. об-ва. Рассмотрены аналогии между механизмом нервного возбуждения и процессом распространения активной зоны вдоль проволоки пассивированного Fe в р-рах HNO_3. В. А.

22106. Применение аминосоединений в полярографии неорганических веществ. I. Полярографическое поведение двухвалентного и трехвалентного кобальта в растворах этилендиамина. Долежал (Užití aminosloučenin v polarografii anorganických látek. I. Polarografické chování dvojmocného a trojmocného kobaltu v roztocích ethylendiaminu. Doležal Jan), Chem. listy, 1955, **49**, № 7, 1017—1025 (чеш.)

В среде этилендиамина (I) Co^{2+} образует комплексный бесцветный ион $[Co(En)_3]^{2+}$ (II), легко окисляющийся до желто-коричневого $[Co(En)_3]^{3+}$ (III). В атмосфере инертного газа при pH > 8 и при стократном избытке I наблюдается четкая анодная волна II с $E_{1/2} = -0,456$ *в* (насыщ. к. э.), высота которой пропорциональна конц-ии II и $\sqrt{h}$ (*h* — высота столба Hg). При pH < 6 анодная волна исчезает, при pH > 8 $E_{1/2}$ не зависит от pH. III, полученный окислением II кислородом, в 0,1 *M* р-ре I характеризуется несимметричной катодной волной с $E_{1/2} = -0,485$ *в*, высота кото-

рой больше высоты соответствующей анодной волны. Высота этой катодной волны пропорциональна конц-ии III (10^{-2}—10^{-5} *M*) и $\sqrt{h}$; III температурный коэфф. волны 3,8%. С ростом конц-ии I и желатины, а также с ростом pH от 8 до 12 $E_{1/2}$ III сдвигается в отрицательную сторону. Изучена также зависимость $E_{1/2}$ III от добавок $LiNO_3$, NaCl, NH_3, $NH_3 + (NH_4)_2SO_4$, KCNS, KF, KOH, K_3PO_4 и маннита. При $E \sim -1{,}0$ *в* возникает протяженная волна, связанная с наличием H_2O_2. Повышение катодной волны связано с регенерацией III из II с помощью H_2O_2, возникающей при восстановлении O_2 на капельном электроде. На осциллографич. кривых $[(dv / dt), v]$ в р-ре II наблюдаются два катодных зубца и один анодный зубец, потенциалы которых различны. После окисления II воздухом появляется еще один зубец, отвечающий восстановлению H_2O_2. Полученные результаты показывают, что система II / III, вопреки литературным данным (РЖХим, 1955, 7230), не является полностью обратимой. V. Kačena

22107. Полярографическое восстановление железа из триэтаноламинового комплекса в присутствии марганца. Ржига, Шерак (Polarografická redukce železa z triethanolaminového komplexu za přítomnosti manganu. Říha Jiří, Šerák Lubomír), Chem. listy, 1955, **49**, № 1, 32—36 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 640—645 (нем.; рез. русс.)

В свежеприготовленных сильнощел. (0,5 *M* NaOH) р-рах солянокислого триэтаноламина (I), содержащих Fe^{2+} и Mn^{2+}, после окисления последних кислородом воздуха, сопровождающегося образованием комплексов Fe^{3+} и Mn^{3+} с I, наблюдается аномальное поведение волны Fe: волна восстановления (В) комплекса Fe^{3+} с I возрастает при увеличении конц-ии Mn. Одновременно появляются две новые волны, из которых первая соответствует В H_2O_2, катализированному Fe, а вторая — прямому В H_2O_2. Показано, что это явление вызывается образованием H_2O_2 в качестве побочного продукта при окислении Mn^{2+} до Mn^{3+} кислородом воздуха: H_2O_2 регенерирует Fe^{3+}, окисляя ионы Fe^{2+}, возникающие при В Fe^{3+}. Так, волны H_2O_2 возрастают при увеличении конц-ии Mn. При стоянии р-ра волны H_2O_2 исчезают, а волна Fe^{3+} приобретает нормальную высоту, что объясняется разложением H_2O_2. При добавлении $CaCl_2$ выпадает осадок CaO_2, волны H_2O_2 исчезают, а волна Fe^{3+} снижается до нормальной величины. Аналогичное действие оказывают добавки акрилонитрила. H_2O_2 образуется только в сильно щел. среде. При окислении Fe^{2+} кислородом воздуха в отсутствие Mn кол-во образующейся H_2O_2 настолько мало, что волны H_2O_2 не обнаруживаются и на появление H_2O_2 указывает только небольшое повышение волны Fe^{3+}. При окислении Co^{2+} в Co^{3+} в щел. р-рах I H_2O_2 не обнаруживается. С. Ж.

22108. Полярографическое и кулонометрическое поведение хлорацетальдегидов. Элвинг, Бенетт (Polarographic and coulometric behavior of the chloroacetaldehydes. Elving Philip J., Bennett C. Eugene), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 10, 520—527 (англ.)

Исследовано полярографич. восстановление (В) хлоральгидрата (I), дихлорацетальдегида (II) и хлорацетальдегида (III) в водн. буферных р-рах при 25°. При pH 7—9 I дает одну волну В с $E_{1/2} \approx -1{,}4$ *в* (насыщ. к. э.); в аммонийных буферных р-рах (АБР) $I_{пр}$ I повышается и появляется небольшая дополнительная волна с $E_{1/2} \approx -1{,}7$ *в*. Высота 1-й волны I по ур-нию Ильковича соответствует $n = 2$. В кислых р-рах на волну I накладывается разряд фона. При pH 9,8 появляется еще одна волна, принадлежащая, вероятно, $CHCl_3$, образующемуся из I по галоформной р-ции. В АБР II дает две волны с $E'_{1/2} = -1{,}1$ и $E''_{1/2} = -1{,}7$ *в*; при pH 10,4 (в фосфатном буферном р-ре) $E_{1/2}$ 2-й волны сдвигается к $-1{,}54$ *в*, что приписано В либо гликолевого альдегида (IV), либо глиоксаля (V) (РЖХим, 1955, 51598) (образующихся при гидролизе соответственно III или II). В кислых р-рах наблюдается лишь одна волна II. С ростом pH $E'_{1/2}$ II становится несколько отрицательнее. III дает две волны с $E'_{1/2} = -1{,}1$ и $E''_{1/2} = -1{,}7$ *в*; при pH $\geqslant 9{,}8$ появляется дополнительная волна с $E_{1/2} = -1{,}55$ *в*, которая приписана В IV (Federlin P., C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 60). Для сравнения сняты полярограммы ацетальдегида (VI); $E_{1/2}$ VI в различных р-рах составляет от $-1{,}67$ до $-1{,}81$ *в*. Кулонометрич. измерениями на стационарном Hg-электроде в АБР установлено, что на В I (при $-1{,}4$ *в*) требуется 5,5, II (при $-1{,}25$ *в*) 3,15 и III 1,8 электронов на молекулу. Кулонометрия в других р-рах дает меньшие величины *n*, что объясняется гидролизом исходных продуктов в течение электролиза. Характер зависимостей $I_{пр}$ от высоты столба Hg, а также температурные коэфф. $I_{пр}$ показывают, что волна I в целом ограничена диффузией, волна II — кинетикой, волна III — диффузией и кинетикой приэлектродных р-ций. Предложен следующий механизм В: I восстанавливается (с диффузионным ограничением и $n = 2$) до гидрата II; далее следует медленный процесс дегидратации II (его превращение в электроактивную форму), который восстанавливается в III, а последний, в свою очередь, находится в равновесии со своей электронеактивной (гидратированной) формой; III восстанавливается в VI. Так как $E_{1/2}$ первых волн II и III положительнее, чем $E_{1/2}$ волны I, то всему процессу В I до VI отвечает на полярограммах одна ступень. В АБР ускоряется дегидратация II, что приводит к увеличению $I_{пр}$ I и к появлению небольшой волны VI, который в АБР образуется в заметных кол-вах. Диффузионный характер волны I с $n = 2$ объяснен сравнительно малой величиной кинетич. тока В промежуточно образующегося II по сравнению с общей величиной $I_{пр}$ I. При В II волна ограничена кинетикой его дегидратации, причем из-за близости $E_{1/2}$ волн II и III наблюдается лишь одна ступень, соответствующая В II до VI; последний дает вторую волну (с $E_{1/2} = -1{,}7$ *в*). При В III первая волна отвечает разрыву связи C — Cl, вторая — В VI. С. М.

22109. Полярография ароматических солей диазония. Коти (Polarography of aromatic diazonium salts. Kochi Jay K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3208—3211 (англ.)

С целью выяснения влияния природы заместителей на $E_{1/2}$ проведено полярографич. изучение $C_6H_5N_2Cl$, диазотированной сульфаниловой к-ты и $RC_6H_4N_2 \cdot HSO_4$ (R = *n*-COOH (I), *n*-CH_3, H, *n*-CH_3O, *м*-NO_2 (II), *n*-NO_2 (III), *м*-Br или *n*-Cl) на фоне KCl в различных буферных р-рах (ацетатном, фталатном, фосфатном или боратном) в интервале pH 1—8 при $0{,}2 \pm 0{,}1°$. В соответствии с прежними работами (РЖХим, 1953, 8386) соли диазония образуют две волны: первую одноэлектронную, соответствующую ур-нию: $ArN_2^+ + e \rightarrow ArN_2$, $E_{1/2}$ которой не зависит от pH и равно примерно $-0{,}2$ *в* (насыщ. к. э.), и вторую — двухэлектронную, $E_{1/2}$ которой изменяется примерно на 0,05 *в* на единицу pH. При полярографировании в водно-ацетоновых смесях $E_{1/2}$ сдвигаются в отрицательную сторону при увеличении конц-ии ацетона. В случае I $i_{пр}$ уменьшается с ростом pH, перегиб на кривой ($i_{пр}$, pH) наблю-

дается при pH 4—6. II и III имеют при различных pH примерно одинаковые $E_{1/2}$, причем $E_{1/2}$ первой волны изменяются линейно с pH; это указывает, что в случае II и III происходит восстановление NO_2-группы, а не диазогруппы. Попытка установить зависимость между влиянием заместителей и значением $E_{1/2}$ первой волны на основе теории резонанса не привела к определенным результатам. Л. Я.

22110. К вопросу о полярографическом поведении этилендиаминтетрауксусной кислоты и 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты. Матыска, Долежал, Роубалова (Poznámka k polarografickému chování kyseliny ethylendiamintetraoctové a kyseliny 1,2-diaminocyklohexan-N,N,N′, N′-tetraoctové. Matyska Bohumír, Doležal Jan, Roubalová Drahomíra), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 1012—1016 (чеш.)

Проведена проверка данных о полярографич. поведении этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) (Matyska B., Kössler I., Chem. listy, 1951, **45, 254**) **и изучено полярографич. поведение 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N′, N′-тетрауксусной к-ты (II). Для I и II характерны анодные волны, которые при прибавлении ионов ртути превращаются в катодные. Высота анодных и катодных волн пропорциональна конц-ии.** $E_{1/2}$ **анодной волны I и катодной волны ее ртутного комплекса не зависит от конц-ии, но значительно изменяется при изменении pH. Для II наблюдается смещение** $E_{1/2}$ **в отрицательную сторону с ростом конц-ии и pH. Электродный процесс обратим при восстановлении ртутного комплекса I и необратим при восстановлении комплекса II. Полученные результаты подтверждены осциллографич. исследованием. Из зависимости** $E_{1/2}$ от pH рассчитаны константы равновесия K образования ртутных комплексов, которые находятся в хорошем согласии с результатами, полученными другим способом (РЖХим, 1955, 21009). lg K для I равен 21,6, для II 24,3. L. Matoušek

22111. Полярография β-окситропона. Ямбор, Бартек, Шантавый (Polarografie β-hydroxytroponu. Jambor B., Bartek J., Šantavý F.), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 932—933 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1244—1245 (нем.; рез. русс.)

Результаты полярографич. изучения β-окситропона (I) аналогичны ранее описанным результатам для метилового эфира трополона (II) и тропона (III) (РЖХим, 1955, 20871). Отличие I от III состоит в том, что две волны, возникающие при низких pH, сливаются в одну при pH 9, как это имеет место в случае II. I отличается от трополона (IV) (см. ссылку выше) более четкими волнами в щел. среде. При pH 0 $E_{1/2}$ I смещен по сравнению с $E_{1/2}$ III на 50 *мв* в отрицательную сторону и по сравнению с IV на 240 *мв* в положительную сторону. P. Zuman

22112. Применение электролиза при постоянном потенциале к органическим соединениям. (Часть 1). Полярограмма 8-хлортеофиллина. (Часть 2). Получение теофилина электролитическим восстановлением при постоянном катодном потенциале. Урабэ, Ясукоти (定電位電解法の有機化合物への應用.第1報. 8—クロールテオフイリンのポーラログラムについて. (第2報). 定電位電解によるテオフイリンの製造. 占部則明, 安河内一夫), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 9, 469—472; № 10, 525—528 (япон.; рез. англ.)

Часть 1. При pH 2,2—4,0 на полярограммах 8-хлортеофилина (I) имеется одна волна, $E_{1/2}$ которой не зависит от pH и равен —0,30 *в* (насыщ. к. э.). Эта волна соответствует электрохим. отщеплению хлора и превращению I в теофилин (II). При увеличении pH от 5,0 до 10,0 $E_{1/2}$ этой волны постепенно сдвигается до —0,17 *в* и одновременно появляется вторая волна (с $E_{1/2}$ от —1,13 до —1,20 *в*), соответствующая превращению II в дезокситеофилин (III) (восстановление C=O-группы в положении 6). В области pH 11—13 $E_{1/2}$ первой волны становится равным —0,14 *в*, а вторая волна расщепляется на две (с $E_{1/2}$ = —0,93 *в* и $E_{1/2}$ = —1,38 *в*); первая из них соответствует восстановлению II до 6-оксидезокситеофилина (IV), вторая — восстановлению II до III. Указано, что технич. I восстанавливается при более положительных потенциалах, чем чистый I.

Часть 2. Проведен электролиз I при постоянном катодном потенциале E в р-ре NaOH с Hg-катодом и Pb-анодом. При E = —0,3 и E = —0,5 *в* (насыщ. к. э.) получен II; при E = —1,2 *в* получен продукт с т. пл. 165°, который, вероятно, является IV. При E = —1,50 *в* образуется III. Отмечено, что при электролизе технич. I выход составляет 91,3%. Приведены электрич. схемы применявшейся аппаратуры. С. М.

22113. Получение озона в тихом разряде; заметное увеличение выхода при одновременном понижении температуры и повышении частоты тока. Бринер, Рикка (Production de l'ozone au moyen de l'effluve électrique; obtention de fortes améliorations du rendement énergétique en associant l'abaissement de température à l'accroissement de la fréquence du courant. Briner Émile, Ricca Maurice), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 26, 2470—2472 (франц.)

Повышая частоту переменного тока до 1380 *гц* при одновременном понижении т-ры до —183°, путем погружения озонатора в жидкий кислород, авторам удалось в тихом разряде в атмосфере O_2 получить выход ~ 300 *г* O_3 на *квт-ч* затраченной электроэнергии, что соответствует более чем 25% использованию энергии на образование озона из молекулярного кислорода. А. Г.

22114. Об электронной эмиссии с катодных поверхностей при тлеющем разряде. Рёлер (Über die Elektronenemission von Kathodenoberflächen nach Glimmentladungen. Röhler Rainer), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 16, 459—460 (нем.)

Для разрядных трубок, в которых отсутствует повышенная электронная эмиссия (наблюдаемая в присутствии неблагородных газов), изучена зависимость времени запаздывания зажигания (ВЗЗ) разряда от времени t, в течение которого напряжение на разрядном промежутке было меньше напряжения горения разряда. Показано, что если $t > 10^{-3}$ сек., то ВЗЗ постоянно, а при $t < 10^{-3}$ сек. оказывается справедливым ур-ние: $(1/Z) - (1/Z_0) = (t_0/t)^{\alpha}$, где t_0 — постоянная величина (порядка 10^{-3} сек.), Z — среднее ВЗЗ, Z_0 — ВЗЗ при $t > 10^{-3}$ сек.; α зависит от природы металла и равно 8—15. Так как время движения ионов в разрядной трубке на два порядка меньше, чем t_0, то удары ионов нельзя рассматривать как причину эмиссии электронов на катоде. Авторы считают, что здесь наблюдается эмиссия из катода, возбуждаемая разрядом. Ю. Е.

22115. Изучение вторичных процессов низкочастотного электрического разряда со стеклянными электродами. Кхосла, Рамая (Studies of secondary processes of low frequency electric discharge with glass electrodes. Khosla B. D., Ramaiah N. A.), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 3/4, 223—234 (англ.)

Проведено осциллографич. исследование пульсаций тока при низкочастотном (50 *гц*) разряде в парах иода (0,44 *мм* рт. ст.) между стеклянными электродами при освещении разрядной трубки 200 *вт* лампой накаливания и в темноте. На осциллограммах, полученных

когда разрядная трубка находилась в темноте, видны длинные пульсации тока над синусоидальной кривой тока. При освещении разрядной трубки длинные пульсации исчезали и появлялись короткие. Это явление авторы приписывают наличию соответственно отрицательного и положительного эффекта Иоши. Ю. Ф.

22116 К. **Измерение активности водородных ионов (pH), окислительно-восстановительных потенциалов и потенциометрическое титрование.** **Пчелин В. А.** М., Гизлегпром, 1955, 207 стр., 10 р. 80 к.

22117 Д. **Влияние давления на электролитические свойства растворов: а) электропроводность полиэлектролитов под давлением; б) числа переноса электролитов под давлением.** Гилл (The effect of pressure on the electrolytic properties of solutions: a. conductance of polyelectrolytes under pressure. b. transference numbers of electrolytes under pressure. Gill Stanley Jensen. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954) (англ.)

22118 Д. **1. Экспериментальные исследования в связи с теорией полярографических диффузионных токов. 2. О каталитическом выделении водорода на капельном ртутном электроде.** Енш (1. Experimentelle Untersuchungen zur Theorie der polarographischen Diffusionsstromstärke. 2. Über die Katalyse der Wasserstoffabscheidung an der Quecksilbertropfelektrode. Jensch W. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953) (нем.)

22119 Д. **Изучение электровосстановления и адсорбции N, N-диметил-*n*-фенилазоанилина на поверхности ртути.** Кнейп (A study of the electroreduction and adsorption of N, N-dimethyl-*p*-phenylazoaniline at a mercury surface. Kneip Theodore Joseph. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954) (англ.)

22120 Д. **Уравнения для предельных токов микроэлектродов.** Буман (Equations for limiting currents at microelectrodes. Booman Glenn Lawrence. Doct. Diss., Univ. Washington, 1954) (англ.)

22121 П. **Испытание эмульсий.** Читтум (Emulsion testing. Chittum Joseph F.) [California Research Corp.]. Пат. США, 2678911, 18.05.54

Метод определения электрич. полярности водн. фазы эмульсии типа вода в масле, включающий 1) приведение этой эмульсии в соприкосновение с двумя электродами, причем, по крайней мере, на одном из электродов при контакте с водн. фазой может выделяться газ при пропускании тока; 2) наложение на электроды определенной разности потенциалов и 3) измерение кол-ва газа, выделяющегося на одном из электродов из водн. фазы данной эмульсии. М. Л.

См. также: Электроосаждение мет. 22692, 23015, 23017, 23018, 23028, 23038, 23039, 23056. Коррозия 22019, 24435, 24436, 24454, 24469, 24497. Полярография 21800, 22225, 22227, 22285, 22690, 22703, 22706, 22716, 22724, 22762, 22764, 22765, 22768, 24495; 7329Бх, 7585Бх. Хим. источники тока 22998, 22999, 23001—23004. Электропроводность 21940, 22192, 22205, 22215, 22216, 22218, 22295. Методика электрохимических измерений 21590, 22157, 22295, 22654, 22658, 22692, 22694, 22702, 22705, 22726, 22879, 23008, 23012, 24469, 24494; 7420Бх. Др. вопр. 21550, 21577, 22020, 22039, 22126, 22129, 22142, 22654, 22658, 22706, 23005, 23037, 22156.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

22122. **Поверхностное натяжение и молекулярные соединения: антипирин — хлоралгидрат.** **Ферронн, Габриэлли, Джарфулья** (Tensioue snperficiale e composti molecolari: Idrato di cloralio-antipirina. Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella, Giarfuglia Matilde), Ricerca scient., 1955, 25, № 3, 539—543 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В системе антипирин — хлоралгидрат обнаружены минимумы поверхностного натяжения при молярных соотношениях компонентов 1 : 1 и 1 : 2. Отсюда авторы делают вывод о существовании двух соответствующих молекулярных соединений обоих компонентов. Н. Ф.

22123. **Зависимость между величиной краевого угла, образуемого органическим веществом на поверхности металла, и природой вещества. 3. Исследование факторов, влияющих на величину краевого угла, в системе металл-масляная пленка — капля воды.** **Асахара, Гото** (金屬表面上の有機物質と接觸角に關する研究.(第3報).金屬-油膜-水滴系の水滴の接觸角に効果を 及ぼす要因の分析.淺原照三,後藤健一),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 43—46 (япон.)

Измерена величина краевого угла α, образуемого каплей воды или 1%-ного водн. р-ра NaOH, с поверхностью Fe, Cu, латуни или Zn, покрытой парафиновым маслом, содержащим различные кол-ва (0,01—5%) антикоррозионной добавки (АД) типа сорбитана. Исследовано влияние конц-ии и природы АД на величину α, зависящую также от рода металич. подкладки. Проведено испытание на коррозию Fe, покрытого парафиновым маслом, содержащим АД, стеариновую к-ту и т. д. Авторы полагают, что антикоррозионное действие вызвано сродством ориентированных молекул АД к молекулам масла. Часть II см. РЖХим, 1956, 12541.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 12915. Katsuya Inouye.

22124. **Растворимость кварца.** **Холт, Кинг** (Solubility of silica. Holt P. F., King D. T.), Nature, 1955, 175, № 4455, 514—515 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 18911. И. С.

22125. **Исследование мономолекулярных пленок. V. Исследование поверхностной пленки пальмитиновой кислоты методом измерения интенсивности эллиптически поляризованного света.** **Токштейн, Дворжак** (Výzkum monomolekulárních filmů. V. Výzkum povrchového filmu kyseliny palmitové měřením intensity elipticky polarisovaného světla. Tockstein Antonin, Dvořák Jiří), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 985—990 (чеш.)

При исследовании мономолекулярных пленок пальмитиновой к-ты ранее описанным (часть IV, РЖХим, 1955, 48605) методом обнаружены две области гетерогенности пленки, в которых наблюдались либо кривые гистерезиса, либо разброс значений I при растяжении и следующем за ним сжатии пленки. Первая область гетерогенности при $A \geqslant 27—28$ Å^2 соответствует, по мнению авторов, совместному присутствию газообразной и жидкой фаз поверхностной пленки. Вторая область гетерогенности, наблюдавшаяся при $A = 22—16$Å^2 может быть объяснена существованием двух метастабильных фаз конденсированной пленки. В. К.

22126. **Влияние электролитов на газообразные монослои. II. Ионизированные пленки.** **Филлипс, Райдил** (The influence of electrolytes on gaseous monolayers. II. Ionized films. Phillips J. N., Rideal Sir Eric), Proc. Roy. Soc., 1955, A232, № 1189, 159—172 (англ.)

Исходя из выведенного в сообщении I (РЖХим, 1956, 18916) общего ур-ния состояния газообразного монослоя, пользуясь ур-ниями Гуи для энергии электрич. отталкивания E_k и пренебрегая энергией кохезии ($E_c = 0$), авторы получают ур-ние состояния для монослоя 1,1-поверхностноактивного электролита на водн. р-ре нейтр. 1,1-электролита $\Pi = 2kT/(A - A_0) +$

$+ 6{,}10\sqrt{c}\cosh\sinh^{-1}(133/A\sqrt{c}) - 6{,}10\sqrt{c}$ (1) при 20°, где c — конц-ия электролита в водн. фазе. Сняты изотермы (Π, A) и (ΔV, A) для катионных пленок хлорида октадецилтриметиламмония и анионных пленок октадецилсульфата и докозилсульфата Na на поверхностях раздела масло/вода и воздух/вода. Водн. фазой служили р-ры HCl, NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 и $C_6H_5SO_3Na$ различных конц-ий. Экспериментально найденные Π значительно меньше, чем теоретически рассчитанные по (1), что связано с ассоциацией противоположно заряженных ионов, достигающей 50%. Величины ΔV, измеренные с радиоактивным электродом и по методу динамич. конденсатора (Davies J. T., Proc. Roy. Soc., 1951, **A208**, 224), хорошо совпадают между собой. Величины поверхностных дипольных моментов для сульфатов меняются в широких пределах (от +30 до +350 *мD*) в зависимости от A, конц-ии и природы электролита и длины цепи. Это можно объяснить изменением конфигурации молекул сульфатов из-за ограниченного вращения вокруг связи C — O. Изменение ориентации связано с ассоциацией полярных групп с противоионами. Сульфаты полностью диссоциированы в монослое и ΔV на HCl и NaCl одинаков. И. С.

22127. Изучение строения монослоя с помощью электронного микроскопа. Рис, Кимбалл (Monolayer structure as revealed by electron microscopy. Ries Herman E. Jr, Kimball Wayne A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 992 (англ.)

В подтверждение предыдущей работы авторов (РЖХим, 1955, 34164) показано, что существование «островков» на чистой поверхности в монослоях *н*-гексатриаконтановой к-ты при давл. 15 *дн/см* обнаруживается и при других способах переноса пленки на коллодиевую подложку, а также с помощью метода радиоактивных индикаторов. Мономолекулярность слоя доказывается измерением его толщины на подтененных электронных микрофотографиях. И. С.

22128. Активация кварца катионами металлов при флотации олеиновой кислотой. Демьянова Е. А. В сб.: Исследование минер. сырья, Госгеолтехиздат, 1955, 188—194

Проведены лабор. опыты по активации кварца (**I**) 2- и 3-валентными металлами при его флотации олеиновой к-той (**II**). Порошки **I** предварительно обрабатывались в течение 20 мин. водн. р-рами солей соответствующих металлов, затем флотировались в флотационной машине с **II**. Показано, что Al^{3+} и Fe^{3+} вызывают наиболее эффективную флотацию **I**, активируя его в широком интервале конц-ий OH^-. Однако адсорбция катионов на поверхности **I** обратима: промытые водой после контакта с солями металлов порошки **I** не флотируются. При активации **I** коагулированными гидрозолями окиси железа происходит очень интенсивная флотация **II** как непромытых, так и промытых порошков **I**. Это свидетельствует о необратимой фиксации на **I** полимолекулярных пленок гидроокиси железа (**III**), различаемых визуально. Максим. фиксация **III** происходит в нейтр. или близкой к ней области. Показано, что дегидратированная окись железа не активирует **I**. Активация **I** пленками **III** имеет место и при его измельчении в металлич. мельницах с водой, в то время как при сухом измельчении в мельницах **I** почти не активируется, несмотря на большое содержание в нем металлич. железа. М. Л.

22129. Изучение контактных потенциалов. II. Конкурирующая адсорбция атомов и молекул водорода на вольфраме. Миньоле (Studies in contact potentials. II. The competitive adsorption of hydrogen atoms and molecules on tungsten. Mignolet J. C. P.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 6, 701—728 (англ.)

Измерение поверхностного потенциала (V) W в интервале т-р 77—300° К описанным в сообщении I (РЖХим, 1956, 18930) методом и теоретич. анализ модели смешанной адсорбции атомов H и молекул H_2 на W указывают на то, что наряду с обычной диссоциативной адсорбцией водорода на W, приводящей к хемосорбции атомов H и отрицательному смещению V еще до того, как степень заполнения θ станет равной 1, происходит молекулярная адсорбция H_2 на W, конкурирующая (при θ близком к 1) с адсорбцией H и приводящая к положительному смещению V (кривая (V, θ) с ростом θ проходит через минимум). Измерением V при адсорбции H_2, Xe и O_2 на пленке WO (с $\theta < 1$) показано, что образование незавершенного адсорбционного монослоя какого-либо газа на поверхности W препятствует адсорбции другого газа, образующего адсорбционный слой того же знака, и способствует адсорбции газа, образующего слой противоположного знака. Измерением V при адсорбции Xe на слое WH показано, что физически адсорбирующийся Xe может вытеснять хемосорбированные атомы H с поверхности W и переводить их в молекулярно-адсорбированное состояние. Адсорбция H_2, протекающая с большими теплотами адсорбции (вплоть до 8 *ккал/моль*), также может (при $\theta \to 1$) приводить к замене хемосорбированных атомов H физически адсорбированными молекулами H_2, причем дифференциальная теплота адсорбции H_2 в 2 раза больше, чем в случае адсорбции H. В результате замены части атомов H молекулами H_2 завершенный монослой должен, как правило, быть нестехиометрич. Теоретически показано, что молекулярная адсорбция H_2 на W со столь высокими теплотами адсорбции не может быть объяснена ни дисперсионным, ни индукционным эффектами. Автор полагает, что этот тип адсорбции обусловлен особыми силами, связанными с переносом заряда (Mulliken R. S, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 811), которые по своей величине могут превышать дисперсионные силы. Исходя из этих представлений, автор приходит к выводу, что отвергнутый ранее механизм низкотемпературного изотопного обмена H, предложенный Райдилом (Rideal E. K., Proc. Cambridge Philos. Soc., 1939, **35**, 130), является правильным. Показано также, что эффекты, объяснявшиеся ранее с помощью растворения H в металлах, частично могут быть объяснены смешанной атомно-молекулярной адсорбцией H на металлах. З. В.

22130. Об адсорбции кислорода на вольфраме по наблюдениям в автоэмиссионном микроскопе. Беккер, Брандес (On the adsorption of oxygen on tungsten as revealed in the field emission electron microscope. Becker J. A., Brandes R. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1323—1330 (англ.)

В автоэмиссионном электронном микроскопе (ЭМ) (РЖХим, 1953, 6256) изучена адсорбция O на W при давл. $\sim 5 \cdot 8^{-8}$ *мм* рт. ст. На флуоресцирующем экране ЭМ наблюдаются группы светящихся пятен, каждое из которых ведет себя как единое целое и соответствует адсорбции на определенной кристаллографич. плоскости. При впуске O_2 в трубку сила тока эмиссии i быстро убывает в первые 30—60 сек. с разной скоростью для разных плоскостей кристалла. В течение следующих 12 мин. убывание i сильно замедляется с сохранением указанного различия в скоростях. Методика исследования состояла в прогреве вольфрамового острия с адсорбированным O при определенной т-ре (через каждые 100° вплоть до 2400° К, когда поверхность W полностью очищается от O) в течение 1 мин., в последующем быстром понижении т-ры до 300° и фотографировании изображения. Из измеренного на фотоснимке распределения электронной плотности по ур-нию Фаулера—Нордгейма вычислялась работа выхода W электрона для различных кристаллографич. плоскостей в зависимости от т-ры прогрева. Опыты интерпретированы

следующим образом. Молекула O_2, соударяющаяся с поверхностью W, сперва адсорбируется физически, а затем или десорбируется или диссоциирует на атомы и хемосорбируется, образуя первичную валентную связь с энергией ~5eV. При адсорбции во втором слое атом O попадает на комплексы W—O, а не на чистый W. При этом образуется вторичная валентная связь с энергией ~2,5 eV. В третьем слое молекула O_2 из газовой фазы соударяется лишь с адсорбированными атомами O и образует молекулярные соединения с W. Молекулы этих соединений, выступающие над поверхностью, дают особенно яркие группы пятен на экране. Каждое пятно обусловлено эмиссией электронов индивидуальными атомами O в молекуле. Слои 1-й, 2-й и 3-й устойчивы соответственно до т-р 1400, 700 и 600° K. З. В.

22131. Капиллярная конденсация при сорбции паров на пористом сорбенте. I. II О петле гистерезиса и строении капилляров адсорбента. Уцуги (**加壓成型試料による蒸氣の收着現象における毛管凝縮.（第1報）.（第2報）.ヒステレシス環と吸着劑毛管構造について.宇津木弘）, 日本化學雜誌.** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1126—1133 (япон.)

Часть I. Исследована адсорбция паров этилового спирта на силикагеле и на двух активных углях. Полученные изотермы адсорбции при разных давлениях и 0° рассмотрены с точки зрения теории капиллярной конденсации.

Часть II. Точно измерена адсорбция в области гистерезисной петли и обсужден механизм адсорбции.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 15, 10000; T. Katsurai.

22132. Сорбция паров бензола на силикагеле и на кизельгур — силикагеле, полученных выпариванием золей кремневой кислоты. Иваками (シリカゲルの**水分蒸發**で**出來た**ゲルならびにケイ**藻土混用**ゲルのベンゼン**收着について. 岩上好智）, 日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1101—1103 (япон.)

Изучены изотермы адсорбции паров бензола на силикагеле (СГ) и кизельгур-силикагеле КСГ. СГ получался высушиванием золя SiO_2, а КСГ—высушиванием смеси кизельгура с этим золем. Из изотерм адсорбции определен радиус пор при капиллярной конденсации.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 10001. T. Katsurai.

22133. Природа поверхности и сорбционные свойства активных углей. Сообщение 1. Исследование изотерм сорбции паров бензола и воды. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 594—602

На поверхности активных углей (АУ) в обычных условиях образуются поверхностные окислы (ПО) (Шилов Н. А. и др., Z. phys. Chem., 1930, **149**, 211). Исследованы образцы зольных и обеззоленных мелкопористых АУ, окисленные влажным воздухом при т-ре 450° (ОУ) и восстановленные термич. обработкой в вакууме при 950° (ВУ). Для образцов ОУ характерно образование кислых ПО, которые обусловливают адсорбцию щелочи. Образцы ВУ, полученные термич. обработкой ОУ в течение 2 час. не содержат этих окислов и практически не сорбируют щелочи. Практич. совпадение изотерм адсорбции паров бензола на образцах ОУ и ВУ, полученных из одних и тех же АУ свидетельствует об идентичности пористой структуры ОУ и ВУ и о независимости адсорбционной способности АУ к парам аполярных в-в от степени окисления поверхности. Изотермы сорбции водяных паров на образцах ОУ и ВУ существенно различаются: на образцах ВУ адсорбция до $p/p_s = 0{,}4$ весьма мала, затем наблюдается резкий подъем, причем адсорбционные и десорбционные ветви изотерм для этих образцов смещены в сторону бо́льших p/p_s, а предельная величина адсорбции при $p/p_s = 1$ гораздо ниже, чем для образца ОУ. Для зольных АУ имеет место необратимость сорбции водяных паров в начальной области изотерм. Таким образом, ПО играют роль первичных адсорбционных центров, определяющих адсорбционный процесс водяных паров на АУ. Ю. Э.

22134. Определение величины поверхности и ее структуры для пористых веществ и катализаторов путем измерения физической адсорбции. I. Аппаратура. Адсорбция азота и аргона на окиси алюминия. Данеш (Stanovenì velikosti povrchu a jeho struktury u pórovitých látek a katalysátorů měřenim fusikálni adsorpce. I. Aparatura. Adsorpce dusìku a argonu na kysličniku hlinitém. **Daneš Vladislav**), Chem. listy, 1955, **49**, № 7, 970—984 (чеш.)

Описан высоковакуумный прибор для измерения физич. адсорбции газа объемным методом, позволяющий быстро и точно измерять адсорбцию при низких т-рах в широком интервале давлений. Измерена адсорбция N_2 и Ar на нескольких образцах Al_2O_3. Полученные изотермы адсорбции рассчитаны по ур-ниям БЭТ, Хюттига и Гаркинса и Джуры. Лучшие результаты дает метод БЭТ, худшие — ур-ние Хюттига, что объясняется неприменимостью этого ур-ния к сорбентам с узкими порами. Найдено, что величина поверхности, приходящейся на одну молекулу Ar, равна 16,6 A^2. Достоверность результатов, получаемых с помощью описанного прибора, подтверждается совпадением абс. изотерм, полученных на различных образцах Al_2O_3. В одном из образцов Al_2O_3, дающем заметный гистерезис, из десорбционной ветви определено распределение размеров пор. Л. М.

22135. Распределение размеров пор в активном угле и в других пористых материалах. Нисимура, Сайто, Морита (**活性炭その他の多孔性物質の細孔分布について. 西村晃一, 齋藤**弘**太郎, 森田德義）, 工業化學雜誌,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japarn. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 5—7 (япон.)

Для трех образцов древесного угля, активированных водяным паром или $ZnCl_2$, измерены: уд. поверхность, рассчитанная по методу БЭТ из данных по адсорбции N_2; пористость — методом вдавливания ртути; распределение диаметров пор — пневматич. порозиметром, а также адсорбция паров воды и бензола. Аналогично исследованы продажный комбинированный сорбент из активного угля и кизельгура. Результаты измерений изображены графически, обсуждена зависимость между указанными свойствами сорбентов и способом их активации.

Chem. Abstrs., 1955, 49, 12079. Katsuya Inouye.

22136. Зигзагообразные изотермы адсорбции силикагелем многоосновных кислот, оксибензолов и кислых солей из водных растворов. Джайн (Discontinuities in the adsorption of polybasic acids, hydroxybenzenes and bi-salts from aqueous solution on silica gel. **Jain K. D.**), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 225—227 (англ.)

Исследована адсорбция активированным силикагелем одно-, дву- и трехосновных органич. и неорганич. к-т, кислых солей двуосновных к-т, моно- и диоксибензолов. Изотермы адсорбции в случае одноосновных к-т выражаются ур-нием Фрейндлиха, а во всех остальных случаях представляют собой зигзагообразные линии с периодич. повторением минимумов и максимумов. И. Г.

22137. Структура и адсорбционная активность гидроокисей алюминия, хрома и железа в зависимости от условий их образования. Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., Коллоид. ж., 1955, 17, № 4, 287—294

Седиментометрическим и электронномикроскопич. методами и по адсорбции красителей (азолитмин, азур I), фенола, салициловой и бензойной к-т изучена структура и адсорбционная активность гелей (Г)$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ в момент их образования путем щел. гидролиза р-ров соответствующих сульфатов, а также диализованных и подвергнутых старению (от 5 мин. до 2 месяцев) Г. Г $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$ в момент образования полидисперсны; после диализа суммарная поверхность S_0 Г уменьшается в $\sim$3 раза. Г $Fe(OH)_3$ сразу дает крупные частицы $\sim$10—30 μ; его S_0 при диализе практически не меняется. Адсорбционно-активная поверхность (АП) Г значительно больше S_0, определяемой седиментометрич. методом, что указывает на сильно развитую внутреннюю поверхность. Наибольшей АП в момент образования (по данным адсорбции салициловой к-ты) обладает Г $Al(OH)_3$ (1062 *м²/г*); после высушивания при 100° до постоянного веса его АП падает до 51 *м²/г*. По электронномикроскопич. данным Г $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ в момент образования дают сферич. частицы, уплотняющиеся и кристаллизующиеся в процессе старения. В. Щ.

22138. К оценке длины работающего слоя сорбента в динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте. Биксон Я. М., Ж. физ. химии, 1953, **27**, № 10, 1530—1538

Дается математич. обоснование установления режима параллельного переноса в шихте, при наличии грануляции, фронта сорбционной волны, вызываемой неоднородностью в укладке шихты (Радушкевич Л. В., Докл. АН СССР, 1947, 57, 471). Для такого режима предлагается схема расчета распределения конц-ий сорбирующегося компонента вдоль шихты. Явление грануляции, увеличивающее диффузионный поток вдоль шихты, учитывается эффективным коэфф. продольной диффузии D^*. Для длины работающего слоя сорбента с учетом продольной диффузии выведено ур-ние: $\delta_G = (u/\beta_1 + u/\beta_2 + D^*/u)(2b + c_0)c_0^{-1}\cdot\ln[(c_0 - c_i)/c_i]$, где u — линейная скорость потока вдоль шихты, β_1, β_2 — константы скорости внешней и внутренней диффузии, c_0 и c_i — конц-ии на входе и выходе слоя, b — константа изотермы сорбции, характеризующая распределение конц-ий в слое. На основании выведенного ур-ния автор считает, что продольную диффузию можно рассматривать как кинетич. фактор, проявляющийся при адсорбции в динамич. условиях. Ю. Э.

22139. Хроматография на бумаге в судебной химии. Ледерер (Paper chromatography in forensic science. Lederer M.), Research, 1955, **8**, № 9, 357—360 (англ.)

Обзор. Библ. 35 назв. Н. Ф.

22140. Изучение ионообменных смол. XIV. Титрование, емкость и набухание метакриловых смол. Грегор, Гамильтон, Бечер, Бернстейн (Studies on ion exchange resins. XIV. Titration, capacity and swelling of methacrylic acid resins. Gregor Harry P., Hamilton Mary Jane, Becher Jane, Bernstein Fabian), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 874—881 (англ.)

Исследована серия смол-сополимеров метакриловой к-ты с 0,25—24% ДВБ, являющихся слабокислотными катионитами карбоксильного типа. Получены кривые потенциометрич. титрования смол щелочами и органич. основаниями $N(CH_3)_4OH$ и $N(C_2H_5)_4OH$ в р-рах с различной ионной силой за счет добавки нейтр. солей. Кривые типичны для полимерных к-т, которые оказываются более слабыми, нежели их мономеры при одинаковой ионной силе. Рассматривая результаты опытов с точки зрения теории линейных полиэлектролитов, авторы указывают на зависимость потенциальной энергии взаимодействия полимерных цепных анионов с катионами от размеров последних: чем больше радиус катиона, тем меньше емкость и тем слабее кислотность смолы. Различие в емкости по неорганич. и органич. катионам возрастает с увеличением % ДВБ. Степень набухания смол зависит как от размеров катиона, так и от наличия специфич. взаимодействия карбоксильных групп с катионами (образование ионных пар); это особенно сказывается у Li^+- и в меньшей степени у Na^+-форм катионитов. Помимо того, поперечно-связанные полиэлектролиты являются «доннановскими системами», представляя собой фазу с повышенной, сравнительно с внешним р-ром, конц-ией электролита, что также вызывает снижение эффективной кислотности. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 12567. В. А.

22141. Влияние разведения на катионообменное равновесие. Рейнер, Шульц, Тежак (Influence of dilution upon cation exchange equilibrium. Reiner E., Schulz K. F., Tezak B.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 2, 93—96 (англ.; рез. хорв.)

Навески амберлита IR = 120 в форме, насыщенной одним из катионов, вносились в р-ры нитратов других катионов и наблюдалось смещение равновесного распределения обоих катионов между фазами в зависимости от разведения внешнего р-ра. Исследован обмен пар $K^+ - H^+$, $Mg^{2+} - Ca^{2+}$, $Ca^{2+} - H^+$, $Ba^{2+} - H^+$, $Ce^{3+} - H^+$ и $La^{3+} - H^+$. Установлено, что с увеличением разведения отношение конц-ий иона, обладающего бо́льшим сорбционным сродством к иониту, в смоле и в р-ре возрастает. Этот эффект незначителен при обмене ионов одинаковой валентности, но ясно выражен при обмене разновалентных ионов. В. А.

22142. Удаление кислорода из растворов с помощью окислительно-восстановительных смол (электронообменников). Манекке (Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen mit Hilfe von Redoxharzen (Elektronenaustauschern). Manecke G.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 613—615 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан способ синтеза гидрохинонфенолформальдегидной смолы QH_2, обладающей высоким восстановительным потенциалом и легко реагирующей с растворенным O_2 по схеме: $2QH_2 + O_2 \rightleftarrows 2Q + 2H_2O$. Равновесие в этой р-ции практически полностью сдвинуто в правую сторону. Полная восстановительная емкость смолы равна 4 *мэкв/г*. Смола испытывалась в динамич. и в статич. условиях в цельностеклянной аппаратуре. Определение содержания O_2 в р-рах производилось электрохимически с помощью цепи из Au-катода, погруженного в исследуемый р-р, и Pb-анода в ацетатном буфере, продуваемом током N_2. Мелкоизмельченная смола перед опытом сначала окисляется 0,1 н. $Fe_2(SO_4)_3$ в 1 н. H_2SO_4, а затем восстанавливается 5%-ным р-ром $TiCl_3$ в 1 н. H_2SO_4. При фильтровании через колонку (диам. 3 *см* и высотой 70 *см*) с QH_2 фосфатного буферного р-ра (pH 7) при 20°, в первых 10 *л* фильтрата содержание O_2 не превышает $5\cdot10^{-5}$ *мг/л*, после чего наступает резкий проскок O_2. После 24-часового перерыва восстановительные свойства смолы частично обновляются, очевидно, за счет постепенной диффузии поверхностной зоны окисления вглубь зерна. Фильтрование при 45° ускоряет р-цию и позволяет в один прием обескислородить до уровня $2{,}5\cdot10^{-5}$ *мг/л* до 19 *л* р-ра и значительно повысить скорость фильтрования. При 95° смола утрачивает свою хим. стойкость. В статич. опытах найдено, что при 20°, после использования первых 25% восстановительной емкости, дальнейшее поглощение O_2 совершается с прогрессирующим замедлением. Описанную смолу рекомендуется применять в лабораторной практике для удаления O_2 из р-ров без введения в них посторонних в-в. В. А.

22143. О необратимой адсорбции красителей на ионообменниках. Грубхофер (Über die irreversible Adsorption von Farbstoffen an Ionenaustauschern. Grubhofer N.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 20, 557 (нем.)

Смолы — аниониты и катиониты сильно адсорбируют соответственно кислотные и основные красители: напр. 1 *г* воздушно-сухого дауэкса-2 адсорбирует из 2 н. NaOH ~500 *мг* нафтолового оранжевого или 600 *мг* индигодисульфоната; 1 *г* дауэкса-50 из 2 н. HCl—600 *мг* кристаллич. фиолетового. Сравнительные данные по адсорбции 12 красителей на сильноосновном дауэксе-2, слабоосновном дауэксе-3, сильнокислотных дауэксе-50 и амберлите IRG 50 показывают параллелизм между адсорбционной способностью смолы и ее основностью (или кислотностью). В то же время зависимость адсорбции от степени поперечной связанности смол типа дауэкс-1 остается неясной. Окраска смол красителями-индикаторами может применяться для выявления степени использования ионита; в основных ионитах для этого пригодны индикаторы с областью перехода при pH 9—10 (тимоловый синий или тимолфталеин). Кислотные иониты адсорбируют красители менее необратимо и, поэтому, для них рекомендуется применять водонерастворимые индикаторы с переходом при pH 1—2. Темноокрашенные полистирольные иониты необходимо перед этим обесцветить газообразным Cl_2 в 0,5 н. NaOH. Окислительно-восстановительные индикаторы, адсорбированные ионитами, являются электронообменниками (Sansoni Br., Naturwissenschaften, 1952, 39, 218); путем адсорбции различных индигосульфонатов на анионитах можно приготовить электронообменники с различными редокс-потенциалами. В. А.

22144 Д. Поверхностное натяжение сильных электролитов. Бравина В. Е. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1955

22145 Д. Влияние молекулярных свойств на сопротивление переходу через поверхность раздела. Синфелт (The effect of molecular properties on interfacial resistance. Sinfelt John Henry. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 98 (англ.)

22146 Д. Кинетика и механизм образования пленок гидроокисей металлов на поверхности растворов комплексных солей. Китаев Г. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

22147 Д. Электрофорез неорганических и органических растворителей. Закс (Über die Elektrophorese von anogranischen und organischen Lösungsmitteln. Sachs Günther. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1084 (нем.)

См. также: Адсорбция 22025—22027. Поверхн. натяжение 21946, 21959. Хроматография 22659, 22661, 22662, 22688, 22707, 22718, 22782, 22783, 22792, 22798—22800, 22880—22884. Ионный обмен 22299, 22670, 22745, 22748, 23259—23262, 23280, 23282. Электрофорез 22091. Тонкие пленки 21942, 22092, 22826, 22835

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

22148. Наука о коллоидах. Хаузер (Kolloidwissenschaft. Hauser Ernst A.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 5, 681—698 (нем.)

С целью иллюстрации значения современной науки о коллоидах приведены результаты работ автора по строению каучуковых латексов и р-ров каучука, тиксотропии бентонитовых суспензий, пленкам из бентонита («синтетич. слюде»), органофильным глинам, явлениям полимеризации и конденсации в химии силикатов, капиллярным свойствам пенициллина и образованию почечных камней. Н. Ф.

22149. Методы определения полидисперсности. Шурц (Methoden zur Polydispersitätsbestimmung. Schurz J.), Österr. Chem.-Ztg., 1955, 56, № 21—22, 311—319 (нем.)

Обзор. библ. 92 назв. Н. Ф.

22150. Исследование статистического разброса при флотационной технике аналитического ультрацентрифугирования. Милч, Уэйнер, Робинсон (Variability studies of the flotation technique of analytical ultracentrifugation. Milch Lawrence J., Weiner Norman, Robinson Lesly G.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 948—951 (англ.)

Исследованы возможные источники разброса результатов при определении конц-ии и состава липопротеинов плазмы с помощью ультрацентрифугирования по стандартному методу де Лалла и Гофмана (De Lalla O. F., Gofman J. W., Methods of Biochemical Analysis, Intersci. Publ., N. Y., 1954, 459 p.). Метод включает препаративную ступень, во время которой осуществляется флотация липопротеинов из солевого р-ра плазмы на препаративной ультрацентрифуге (УЦ). Спинко (модель L) в течение 15 час., с последующим колич. извлечением 1 *мл* верхней фракции, и аналитич. ступень, при которой эта фракция исследуется в аналитич. УЦ (Спинко, модель E) в течение 38 мин., с последующим планиметрированием флотационных диаграмм. На основе обработки большого кол-ва опытов показано, что основная погрешность на препаративной ступени вводится при извлечении верхней фракции. Воспроизводимость результатов на аналитич. ступени ограничивается в основном разрешающей способностью применяемой оптич. системы. Поэтому разброс увеличивается при уменьшении конц-ии липопротеинов. Сам процесс планиметрирования (включая увеличение диаграмм с помощью проектора) практически не вносит никаких погрешностей. На двух УЦ типа L получались идентичные результаты, тогда как при работе на двух разных УЦ типа E выявился некоторый неучитываемый разброс результатов. Смена кювет не приводит к каким-либо заметным эффектам. С. Ф.

22151. Коагуляция и тиксотропные структуры. Ребиндер П. А. (Coagulation and thixotropic structures. Rehbinder P.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 151—160 (англ.)

Рассмотрены механич. свойства двух типов пространственных структур (С), образующихся в колл. и высокомолекулярных системах: а) конденсационных нетиксотропных, необратимых С, образующихся в результате непосредственного сцепления частиц или макромолекул большими силами (в пределе — хим. силами главных валентностей) и характеризующихся упругостью, а иногда и высокой эластичностью, хрупким разрывом и неспособностью к течению и к тиксотропному восстановлению; б) коагуляционных тиксотропно-обратимых С с ослабленными ван-дер-ваальсовыми силами между частицами, действующими через весьма тонкие устойчивые остаточные прослойки жидкой среды. С этого типа обладают сильно выраженной тиксотропией и характеризуются не только обычными пластично-вязкими свойствами, но и способностью к истинно-вязкому течению типа ползучести с предельно высокой ньютоновской вязкостью при достаточно малых напряжениях сдвига ниже условного предела текучести (предела упругости). Таким образом, эти системы являются условно-твердообразными. К ним относятся гели гидроокисей алюминия, железа, пяти-

окиси ванадия и др., структурированные суспензии бентонитовых глин (РЖХим, 1956, 15795) и С, образуемые активными наполнителями, напр. сажей в углеводородных р-рах каучуков. Показано, что добавки адсорбирующихся в-в могут резко изменять механич. свойства коагуляционных и конденсационных С, вызывая в малых конц-иях резкое повышение прочности С вследствие увеличения числа образующих ее первичных частиц в единице объема, а в больших конц-иях — понижение прочности С вследствие стабилизации частиц. П. Р.

22152. О коллоидных свойствах некоторых нерастворимых пирофосфатов. Жигач К. Ф., Константинова К. В., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 4, 559—562

Исследована тиксотропность (Т) водн. суспензий (С) нерастворимых пирофосфатов, полученных смешением насыщ. р-ра пирофосфата натрия с солями Fe, Al, Ba, Cu, Cd, Ni, Ca, Mg, Co, Mn, Cr и промыванием водой выпавших осадков. Для характеристики Т измерено предельное напряжение сдвига суспензий *P* (на приборе типа Вейлера—Ребиндера) после перемешивания системы в течение длительного времени покоя t_0. Показано, что Т проявляется только в С пирофосфатов Fe, Al, Ba, Cu, Cd, Ni и Ca; у пирофосфатов Mg, Mn, Co и Cr Т не наблюдается, хотя их С структурированы. Для всех тиксотропных С характерно значительное увеличение *P* с t_0; так напр., при $t_0 = 50$ час. *P* возрастает для пирофосфата Fe в 130 раз, Al в 10 раз и Ba в 2 раза. Т пирофосфатов Fe, Al и Ba носит стабильный характер, что доказывается совпадением величины *P*, измеренной после перемешивания С, находившихся в покое разное время, с *P* свежеприготовленной размешанной С. Пирофосфаты Cu, Cd, Ni этим свойством не обладают. На примере пирофосфата Al показано, что при высушивании порошка пирофосфата до 8% остаточной влажности изготовленная из него С сохраняет Т. В зависимости от способа приготовления С пирофосфата Cu может обладать или Т или типичной «тягучестью». При этом тщательно промытая тиксотропная С через 10—15 час. самопроизвольно превращается в золь, легко и обратимо коагулирующий до структурированного геля. Все формы водн. С пирофосфата Cu, в которой адсорбированными ионами являются, повидимому, $P_2O_7^{4-}$, в поляризационном микроскопе обнаруживают кристаллич. структуру. Л. Э.

22153. К вопросу о разжижении каолиновых и глинистых суспензий. Куколев Г. В., Пивень И. Я., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 5, 357—363

Исследовано влияние на физ.-хим. свойства глинистых суспензий (часовьярские глины Ч-1 и ЧПК, глуховецкие и просяновские каолины) электролитов и органич. защитных коллоидов (гуминовых и лигнинсульфоновых к-т, таннина, асидолового мыла и др.) в зависимости от pH среды. Показано, что при pH 4,0 адсорбция ионов Na^+ и Cl^- суспензий равна соответственно 30 *мг-экв* и 3 *мг-экв* на 100 *г* глины; при изменении pH от 4 до 12 адсорбция Na^+ почти постоянна, а Cl^- уменьшается до нуля. При pH > 12 адсорбция Na^+ возрастает. Такая зависимость объясняется постепенным насыщением поверхности частиц суспензии ионами OH^- с ростом pH. Показано, что ζ-потенциал (измеренный по скорости электрофореза) растет, а относительная вязкость суспензии η уменьшается с ростом pH до 10—11. При дальнейшем увеличении pH ζ уменьшается, а η возрастает. Применение защитных коллоидов без щел. электролита мало понижает η, но в 4—5 раз уменьшает оптимальное кол-во щел. электролита, необходимое для достижения миним. η. Наиболее эффективным оказался комбинированный пептизатор из гуматной вытяжки, полученной с р-ром силиката Na. А. Т.

22154. Реологические свойства системы из флюидизированных частиц. Омаэ, Фурукава (**流動粉體のレオロジー的性質について, 大前務, 古川淳二**), **工業化學雜誌**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 11, 788—791 (япон.)

При помощи видоизмененного вискозиметра Штормора, в котором ротор заменен на лопатку из металлич. сетки, исследованы кривые течения системы из флюидизированных в воде частиц. Определена зависимость между крутящим моментом и скоростью вращения при различной скорости течения (0,45 — 1,8 *см/сек*). Результаты опытов указывают на то, что флюидизированный слой обладает «дилатанцией», вызванной вероятно объемным сжатием слоя в вискозиметре.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 10673, Katsuya Inouye.

22155. Взаимодействие между частицами в лиофобных коллоидных системах. Вервей (Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen. Verwey E. J. W.), Kolloid-Z., 1954, **136**, № 1, 46—52 (нем.)

Сжатое изложение теории устойчивости лиофобных коллоидов Вервея—Овербека (Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G., Theory of the stability of lyophobic colloids, Amsterdam, 1948). Н. Ф.

22156. К выводу выражения для определения истинного дзета-потенциала частиц, образующих диафрагму. Гхош (A note on the derivation of an expression for the evaluation of true ζ potential of particles forming a diaphragm. Ghosh B. N.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 402 (англ.)

В выведенные автором ранее (РЖХим, 1955, 25932) ур-ния для расчета истинного значения ζ-потенциала частиц, образующих диафрагму, входит коэфф. α. α>1 и зависит от плотности упаковки. Рассматривая геометрич. модель диафрагмы, автор показывает, что α равен отношению поверхности частицы к поверхности эквивалентного капилляра, вводимого для расчета ζ. Для сферич. частиц при максимально плотной упаковке α = 3,3. И. С.

22157. Лабораторный метод измерения потенциалов протекания в глинистых мембранах. Сен-Гупта, Банерджи (A laboratory method of evaluating streaming potentials across mud sheaths. Sen Gupta N. C., Banerjee C. G.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 378, 207—210 (англ.)

Самопроизвольный потенциал, измеряемый в нефтяных скважинах по методу Шлюмберже, складывается из потенциала течения E_k и электрохим. потенциала E_c. E_c зависит от ионной активности и вычисляется по ур-нию $E_c = K \lg R_{x0} (R_s - R_0)/R_0 (R_s - R_{x0})$ (1), где *K* — постоянная, зависящая от валентности и подвижности ионов, а также от т-ры в скважине, R_{x0} — сопротивление горной породы (ГП), насыщ. фильтратом глинистого р-ра, R_0 — сопротивление ГП, насыщ. пластовой водой, R_s — среднее значение поверхностного сопротивления ГП. R_s зависит от природы ГП и сопротивления насыщающего р-ра и имеет в большинстве случаев величину порядка 100 *ом/м*. Для определения E_k авторы применяют ур-ние Смолуховского $E_k / P = V / i$ (2), где *P* — перепад давления при протекании р-ра через мембрану (М), *V* — объем р-ра, протекающего в 1 сек., *i* — сила тока, проходящего через М. Описан метод приготовления М и прибор для измерения E_k. На песчанистых М изучено влияние различных катионов и анионов на E_k. Комплексные и поливалентные анионы повышают отрицательный заряд М, из простых одновалентных анионов аналогично действует лишь гидроксил, остальные не дают никакого эффекта.

С увеличением конц-ии 1- и 2-валентных катионов E_k/P уменьшается, причем в последнем случае уменьшение больше, чем в первом. 3-валентные катионы изменяют отрицательный заряд М на положительный. В. Б.

22158. Действие γ-излучения Co^{60} на гидрофобные коллоидные растворы. Орешко В. Ф., Серебряков Н. Г., Саксеев Е. К. Коллоид. ж., 1955, **17**, № 5, 379—386

Исследованы отрицательные золи Au и Ag и отрицательные и положительные золи AgJ. Облучение производилось γ-источником мощн. 40 *рентген/мин* в течение различного времени (от 15 мин. до 2 суток). При облучении отрицательных золей отмечено небольшое снижение pH, увеличение ζ-потенциала и весьма заметное увеличение степени дисперсности. Облученные отрицательные золи обладают повышенной устойчивостью: при хранении в темноте при комнатной т-ре в течение двух месяцев они даже не изменили окраски, в то время как необлученные золи скоагулировали. Увеличение стабильности золей авторы объясняют не только увеличением степени дисперсности, но и преимущественной адсорбцией отрицательных ионов, образующихся в дисперсионной среде под влиянием облучения. Учитывая бактерицидное действие γ-излучения, авторы полагают, что исследованный метод облучения может иметь прикладное значение как новый способ получения высокодисперсных, устойчивых медицинских колл. препаратов Au и Ag. Положительные золи при действии γ-излучения коагулируют, что также связано с преимущественной адсорбцией отрицательных ионов. И. Г.

22159. Расчет распределения размеров частиц по угловой зависимости интенсивности света, рассеянного вперед под очень малыми углами. Цзинь, Слепцевич, Трайбус (Particle size distributions from angular variation of intensity of forward-scattered light at very small angles. Chin J. H., Sliepcevich C. M., Tribus M.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 841—844 (англ.)

Выведено интегральное ур-ние, связывающее функцию распределения размеров частиц (больших по сравнению с длиной волны λ) в полидисперсных системах с интенсивностью света, рассеянного этими системами в направлении вперед под малыми углами. С помощью ряда преобразований это ур-ние приводится к интегральной ф-ле, правая часть часть которой содержит только эксперим. параметры; в результате графич. интегрирования удается вычислить произведение $K_t(\alpha)\,N(\alpha)\,\alpha^2$, где $N(\alpha)$ — функция распределения по $\alpha = \pi D/\lambda$ (D — диаметр частиц, $K_t(\alpha)$ — коэфф. полного рассеяния по Ми). Точность выведенной ф-лы проверена графически для типичных кривых распределения. Обсуждены три возможные эксперим. схемы для измерения $N(\alpha)$: 1) с линзой и диафрагмой переменной апертуры, 2) с подвижной точечной диафрагмой и 3) «микро-денсиометрич.» метод, в котором исследуется распределение плотности почернения фотопленки, расположенной в фокальной плоскости линзы, через которую проходит рассеянный свет. Последние два метода являются более точными (и, как показывает детальное рассмотрение, по существу эквивалентными) и позволяют производить измерения при полууглах рассеяния 3—4°. С. Ф.

22160. Исследование старения осадков по изменению угловой зависимости светорассеяния. Слон (Angular dependence light scattering studies of the aging of precipitates. Sloan C. K.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 834—840 (англ.)

Два типичных процесса осаждения исследованы путем наблюдения за изменением интенсивности рассеянного образующейся суспензией света в интервале углов рассеяния 0—70°. В первом случае изучено выпадение $BaSO_4$ из р-ра при смешении разб. H_2SO_4, NaCl, HCl, глицерина и $BaCl_2$. При больших разбавлениях колл. частицы $BaSO_4$ очень быстро увеличиваются в размере в течение первых нескольких секунд после образования. Начальный быстрый рост заканчивается примерно через минуту, после чего продолжается относительно медленное «созревание» суспензии за счет агломерации малых частиц и соответственно увеличения кол-ва и размеров больших частиц. Взбалтывание суспензии на ранних стадиях ее образования препятствует возникновению рыхлых агрегатов, о росте которых можно судить (при отсутствии взбалтывания) по аномально большому возрастанию интенсивности рассеяния под малыми углами. Автор полагает, что измерение интенсивности под углом 10° может быть положено в основу метода определения конц-ии сульфата, так как старение осадка менее всего отражается на рассеянии под этим углом. Аналогичным образом исследовался осадок, образующийся при добавлении квасцов к жесткой воде. Сравнение временной зависимости интенсивности рассеяния под разными фиксированными углами показало, что при изучении влияния взбалтывания и конц-ии квасцов на образование и устойчивость подобных флокуляционных систем удобнее всего вести измерения под углом ⩽0,5° по отношению к исходному пучку. С. Ф.

22161. Исследование взаимодействия между бромидом поли-4-винил-N-*н*-бутилпиридиния и кристаллическим яичным альбумином по рассеянию света под разными углами. Хейлуэйл, Ван-Уинкл (Angular light scattering studies on the interaction between poly-4-vinyl-N-*n*-butilpyridinium bromide and crystalline egg albumin. Heilweil Israel, Van Winkle Quentin), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 944—948 (англ.)

Метод углового распределения интенсивности светорассеяния применен для исследования растворимых комплексов бромида поли-4-винил-N-*н*-бутилпиридиния (I) и кристаллич. яичного альбумина (II) Измерения производились при pH ниже изоэлектрич. точки II; определялись мол. вес M и конфигурация (радиус вращения R) комплекса, а также «коэфф. весового поглощения» δ (т. е. кол-во II, связанного 1 *г* I), в функции pH, ионной силы μ и состава исходного р-ра (весового отношения компонентов r=II : I). δ рассчитывался по ф-ле Гейдушека и Доти (Geiduschek E. P., Doty P., Biochim. Biophys. Acta, 1952, 9, 609), M и R вычислялись с помощью построения Цимма; попутно определялся 2-й осмотич. коэфф. B_2. Показано, что δ сигмоидально возрастает с уменьшением μ или увеличением pH. Это указывает на электростатич. взаимодействие, повидимому между катионными участками молекул I и карбоксильными группами II. При изменении r от 0 до 5 δ линейно возрастает от 0 до 3, что вероятно вызвано перераспределением молекул II между доступными молекулами I, с образованием новых молекулярных единиц. Соответственно меняется и мол. вес: $M_6 = M_2(1+\delta)$, где индекс «6» относится к комплексу, а «2» — к I. (M_2 = 620 000 в 0.2 н. NaCl). Зависимость B_2 от весовой доли ωI в комплексе и pH характеризуется отчетливыми минимумами при $\omega \approx 0{,}4$ и pH$\approx$ $\approx 4{,}75$ (т. е. вблизи изоэлектрич. точки II). Функция $B_2(\mu)$ характеризуется спадом при очень малых μ; при достижении $\mu \approx 5 \times 10^{-3}$ B_2 становится постоянной величиной $\sim 1{\cdot}3 \times 10^{-4}$; подобная зависимость наблюдается в простых полиэлектролитных системах и объясняется экранированием заряженных групп макромолекул. R^2 линейно растет с M_6 при постоянных r и pH и переменном μ или при постоянных μ и r и переменном pH, но убывает с ростом M_6 при постоянных μ и pH и переменном r. Последний результат связан с

нейтр-цией зарядов на I в процессе комплексообразования, которая может оказаться достаточной для понижения электростатич. отталкивания вдоль «хребта» I и соответственно частичного свертывания полимерной цепочки. Исследование функции рассеяния (по Цимму) указывает на то, что комплексы имеют конфигурацию полидисперсных клубков. С. Ф.

22162. Изучение свойств целлофановых полупроницаемых мембран. Бартль, Седлачек (Studie vlastností celofánových polopropustných membrán. Bartl Pavel, Sedláček Blahoslav), Chem. listy, 1955, 49, № 6, 826—833 (чеш.)

Проточным методом определены размеры пор целлофановых мембран (M), необработанных либо обработанных $ZnCl_2$ при различных условиях. Турбидиметрич. методом установлено, что с увеличением размера пор уменьшается прозрачность M. Основываясь на представлении, что свет рассеивается «частицами воды» в M, и, пользуясь некоторыми другими упрощающими предположениями, авторы выразили рассеяние света с помощью ф-лы $\tau = F\pi r^2 N$ (τ — мутность, r — радиус поры, N — число пор в 1 $см^3$ M, F имеет смысл коэфф. экстинкции), формально совпадающей с ф-лой Ми. В. К.

22163. Мезоморфные превращения безводных мыл. Часть I. Пропускание света стеаратами щелочных металлов. Бентон, Хау, Пуддингтон (The mesomorphic behavior of anhydrous soaps part I. Light transmission by alkali metal stearates. Benton D. P., Howe P. G., Puddington I. E.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 9, 1384—1391 (англ.)

С помощью чувствительного фотометра измерено пропускание света в области 7000—9000 A безводн. мыл при нагревании и охлаждении. На кривых зависимости пропускания света от т-ры имеется ряд скачков и перегибов, соответствующих образованию кристаллич. твердого тела и изотропной жидкости, а также переходам мыла из одной промежуточной мезоморфной фазы в другую. Изменения в пропускании света обнаружены для стеарата Na при 283, 258, 220, 188, 165, 132°; для стеарата K при 353, 345, 310, 267, 242, 160—165°; для стеарата Rb при 357, 268, 222, 160—165°, для стеарата Cs при 351, 270, 160—165°; для 12-оксистеарата Na при 226, 220, 192°; для 9-(10)-фенилстеарата Na при 250, 220, 160—165°; для 10-метилстеарата Na при 350, 261, 160—165°; для 9-кето-10-метилстеарата Na при 246, 195, 160—165°. Стеарат Na (т. пл. 229°) переохлаждается до 218° и не дает равновесных значений светопропускания даже при выдерживании в течение двух суток при данной т-ре. Определенные оптич. методом т-ры переходов стеарата Na совпадают в первом приближении с т-рами изоморфных переходов, полученными другими методами. И. С.

22164. Теплоты растворения некоторых алкилсульфатов в воде. Хатчинсон, Манчестер, Уинслоу (Heats of solution of some alkyl sulfates in water. Hutchinson Eric, Manchester Kenneth E., Winslow Lorraine), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 12,1124—1127 (англ.)

Определена растворимость ряда детергентов — додецилсульфата (I), тетрадецилсульфата и гексадецилсульфата Na — в воде при т-рах 274—316° K. Измерены также теплоты растворения ΔH упомянутых детергентов, а также цетилпиридинийхлорида (II) в воде при 25° C и различной конечной конц-ии р-ра. Наиболее тщательно измерения проведены для I. Предложена термодинамич. зависимость между растворимостью и ΔH для неидеальных систем, учитывающая также структурные особенности р-ра. ΔH для I, рассчитанная по предлагаемому ур-нию, хорошо согласуется с калориметрич. данными. Зависимость ΔH от конц-ии р-ра показывает, что при моляльности р-ра 0,025—0,030 происходит образование мицелл, что согласуется с литературными данными; теплота и энтропия S этого процесса равны соответственно $\sim$ — 0,21 *ккал/моль* и 0,70 энтр. ед, а для II $\sim$ — 0,3 *ккал/моль* и $\sim$ 1 энтр. ед. Сравнение ΔH октил-, децил- и додецилсульфатов Na дает величину 0,9 *ккал/моль* для каждой группы CH_2. Малая величина S согласуется с представлением об образовании рыхлой структуры, состоящей из сферич. или сфероидальных мицелл. Полученные данные опровергают представление о существовании бимолекулярных плоских мицелл, так как в этом случае S должна быть значительно больше. Н. П.

22165. Изучение «белкового эффекта» и «коллоидно-мицеллярного эффекта» в индикаторах. Ме (Étude de «l'effet protéine» et de «l'effet colloïde micellaire» des indicateurs. May Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 14, 879—882 (франц.)

Изучены спектры поглощения *n*-диметиламиноазобензола (I) в буферных р-рах с pH 0,1—7,7, а также в присутствии 0,1% альбумина бычьей сыворотки и 0,2% лаурилсульфата натрия. Белок и мицеллярный электролит вызывают весьма сходные изменения в спектре поглощения I, что позволяет сделать предположение об одинаковом взаимодействии обоих в-в с индикатором. Повидимому, I солюбилизируется мицеллами лаурилсульфата; при этом смещается равновесие между кислотной и нейтр. формами I и изменяется спектр. Аналогичным механизмом объясняется и связывание I белком. И. С.

22166. Упругость гелей. XIV. Величина свободного объема высокополимеров при температуре перехода второго рода. XV. Гели полисахаридов и их производных. XVI. Изменение упругости гелей высокополимеров и их молекулярный вес. XVII. Гидрогель из поливинилового спирта и конго-красного. XVIII. Эффект Джоуля — Гау в гелях. XIX. Упругость гелей вблизи точки плавления. Хиран (ゲル彈性.(第14 報).高分子物質の二次轉移點における自由體積.(第15 報).多糖類及びその誘導體のゲル.(第16 報).高分子ゲルの彈性率の濃度による變化と分子量.(第17報).ポリビニルアルコール-コンゴーレッド水系ゲル.(第 18 報).ゲルのGough—Joule効果.(第19 報).融點附近におけるゲル彈性の温度變化. 平井西夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J..Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 7, 683—700 (япон.)

Часть XIV. На основании теории дырок сделан вывод, что при т-ре перехода второго рода свободный объем высокополимеров делается приблизительно постоянным.

Часть XV. Определена упругость гидрогелей карбоксилметилцеллюлозы, амилопектина и коньячного маннана и ее зависимость от конц-ии.

Часть XVI. Обсуждена возможность определения мол. веса высокополимеров по концентрационной зависимости упругости их гелей.

Часть XVII. По упругим свойствам указанного в заголовке геля он является эластомером. Определения мол. веса поливинилового спирта по вязкости его р-ров и по зависимости упругости этого геля от конц-ии дают совпадающие результаты при высоком содержании конго-красного в геле.

Часть XVIII. Установлено, что гель поливинилового спирта и конго-красного проявляют подобно каучуку эффект Джоуля—Гау.

Часть XIX. Уменьшение упругости гелей с повышением т-ры истолковано как результат вызванной повышением т-ры диссоциации связей в сетке геля. Часть XIII, РЖХим, 1955, 45636.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 5075. T. Katsurai

22167. **Поверхностное натяжение флюидизированных систем.** **О м а э, Ф у р у к а в а** (流動粉體系の表面張力について. 大前務, 古川淳二), 工業化學雜誌, Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 785—787 (япон.)

Пузырьки воздуха пропускались через колонку, состоящую из флюидизированной смеси песка и воды; поверхностное натяжение смеси σ определялось по ф-ле $\sigma = 2{,}9\, v\rho$, где v — объем пузырьков, ρ — кажущаяся плотность флюидизированной смеси. В данной смеси $\rho = 1{,}34$—$1{,}36$ *г/см*^{3}, а σ при среднем размере частиц песка 0,54; 0,38 и 0,32 *мм* равно соответственно 180; 205 и 245 *дн/см*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 10673. К. J.

22168. **Укрупнение аэрозолей и туманов путем вынужденной коалесценции.** **Д е м о н** (Évolution, par coalescence provoquée, des aérosols et des brouillards. D e m o n L u c i e n), Génie chim., 1955, **74**, № 4, 97—105 (франц.)

Обзор французских работ. Библ. 7 назв. Н. Ф.

22169. **Фотофорез.** **Т о з е н** (La photophorèse. T a u z i n P.), Génie chim., 1955, **74**, № 2, 33—37 (франц.)

Популярная статья. Н. Ф.

22170. **Исследование генераторов дыма иодида серебра.** **С у л а ж** (Étude de générateurs de fumées d'iodure d'argent. S o u l a g e G.), Bull. Observ. Puy de Dome, 1955, № 1, 1—8 (франц.; рез. англ.)

При сжигании древесного угля, пропитанного 1,5% AgJ, при естественной тяге образуется 10^{14} активных при —20° ядер на 1 *г* AgJ. При —10° лишь 1% этих ядер сохраняет свою активность. По мнению автора, время, протекающее от впуска ядер в облако с т-рой $<$ —4° до образования на них ледяных зародышей и в сильной степени зависящее от т-ры облака, имеет очень большое значение в опытах по искусств. преобразованию переохлажденных облаков. Выход активных ядер на 1 *г* AgJ убывает при увеличении содержания AgJ в угле и возрастает с усилением тяги при сжигании угля. Н. Ф.

22171. **Электронномикроскопические изображения капель воды и водных растворов.** **Л ё ф л е р, К ё н и г** (Zur elektronenmikroskopischen Abbildung von Tropfen aus Wasser und wäßrigen Lösungen. L ö f f l e r K. J., K ö n i g H.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 65—73 (нем.)

Описаны методы получения электронномикроскопич. изображений капель. Капли воды осаждают на пленку SiO и затем «проявляют», сублимируя Zn или Cd. Металл конденсируется лишь там, где была капля, из-за образования в этом месте слоя кремнекислоты. Следы капель р-ра NaCl могут быть сделаны видимыми, если осаждать их на сублимированном слое меди: под действием р-ра образуется $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и CuO. Возможно также «обратное проявление»: смачивают пленку водой, затем улавливают капли р-ра NaCl и сублимируют Zn или Cd; при этом места капель заметны, как просветы в сплошном слое конденсировавшегося металла. Радиус капли R может быть рассчитан по радиусу следа r по ф-ле $R = (1/2)r\,\{\mathrm{tg}(\alpha/2)\,[3 + \mathrm{tg}^2(\alpha/2)]\}^{1/3}$, где α-краевой угол, обычно близкий к 90°. Конц-ию р-ра можно определить по величине образующихся кристаллов соли. И. С.

22172. **Осаждение водяных паров из воздуха с помощью искусственных ядер конденсации.** **М а н а к и н Б. А., Г р е ч а н о в с к и й В. П., Д о м е н т и а н о в а З. М.**, Сб. физ.-матем. фак. и н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, № 5, 99—107

В камере объемом 3 *м*^{3} при относительной влажности воздуха 80—90% проведены опыты по осаждению влаги путем создания тумана с помощью искусств. ядер конденсации. Наблюдение за осаждением полученного тумана производилось с помощью седиментационных весов и фотоэлемента. Распыление порошка $CaCl_2$, возгонка $ZnCl_2$ и NH_4Cl и сжигание фосфора показали непригодность этих методов вследствие образования высокодисперсных устойчивых туманов. Положительный результат получен путем предварительного введения в камеру паров HCl с последующим распылением в образовавшийся стойкий туман HCl порошков Zn, Mg, Ca или их окислов и карбонатов. При влажности выше 70% исчезновение тумана происходит в течение 2—3 мин. Показано, что, если в результате взаимодействия паров к-ты с порошками металлов образуются негигроскопич. соли ($BaCl_2$, фосфаты Zn и Ca), указанного эффекта не наблюдается. И. Г.

22173. **Теория осаждения субмикроскопических частиц в ионизированной среде под действием электрического поля.** **П о т е н ь е** (Théorie de la vitesse de précipitation des particules submicroniques dans les champs électriques ionisés. P a u t h e n i e r M a r c e l), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 15, 1610—1611 (франц.)

Принимая, что зарядка частиц (Ч) с радиусом $a \ll 1\mu$ в ионизированной газообразной среде происходит в основном путем диффузии ионов к Ч и рассчитывая конц-ию ионов вблизи заряженных Ч по ф-ле Больцмана с учетом зарядов, индуцированных в Ч внешним полем, автор выводит следующее ур-ние кинетики зарядки сферич. Ч: $n = (akT/e^2) \ln [1 + \sqrt{8\pi}/3)(acN_0e^2/kT)(\sinh A/A)\, t]$ (1), где n — число элементарных зарядов на Ч в момент t, e — величина элементарного заряда, c — средняя квадратичная скорость теплового движения ионов, N_0 — конц-ия ионов вдали от Ч, $A = E_0ea/kT$, E_0 — напряженность внешнего поля. Н. Ф.

22174. **Особенности осаждения субмикроскопических частиц под действием электрического поля в ионизированной среде.** **П о т е н ь е** (Singularités de la vitesse de précipitation des particules submicroniques dans les champs électriques ionisés. P a u t h e n i e r M a r c e l), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 18, 1761—1763 (франц.)

Выражая диффузионную кинетику зарядки частиц (Ч) (преобладающую в случае очень мелких Ч) ф-лой (1) (см. пред. реф.), а кинетику зарядки Ч движущимися по силовым линиям поля ионами (преобладающую в случае крупных Ч) — выведенными ранее ф-лами (Pauthenier M., Moreau-Hanot M., J. physique, 1932, 31, 565), автор рассчитал величину заряда на Ч с радиусом $a = 0{,}05 - 0{,}5\ \mu$ по обоим механизмам для следующих условий: $t = 1$ сек., $E_0 = 17$ эл.-ст. ед., $T = 300°$ K, $N_0 = 28 \cdot 10^8$ ионов в 1 *см*^{3}, а также скорость движения этих частиц V в поле. Так как при диффузионном механизме V убывает с ростом a вплоть до $a \approx 0{,}1\ \mu$, а при зарядке ионным током V возрастает с a, то в области $a \approx 0{,}1 - 0{,}2\ \mu$ V имеет резко выраженный минимум, и такие частицы будут плохо осаждаться в электрофильтрах. Н. Ф.

22175. **Роль электрических сил при фильтрации аэрозолей через волокнистые фильтры.** **Г и л л е с п и** (The role of electric forces in the filtration of aerosols by fiber filters. G i l l e s p i e T.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 3, 299—314 (англ.)

Выведены ф-лы для 1) числа заряженных аэрозольных частиц, осаждающихся в 1 сек. на единице длины заряженного цилиндрич. волокна в неподвижной среде за счет диффузии в электрич. поле; 2) эффективного радиуса цилиндрич. волокна при потенциальном обтекании его аэрозолем с учетом лишь эффекта зацепления и электростатич. сил. Отсюда автор находит вы-

ражение для проскока аэрозоля через волокнистый фильтр с заряженными волокнами, удовлетворительно согласующееся с результатами опытов автора и неопубликованных опытов Лейна по фильтрации аэрозолей с радиусом частиц $r = 0{,}2—0{,}6$ μ через смолянo-шерстяные и целлюлозные фильтры при скорости течения $U = 10—25$ *см/сек*. Сильное расхождение получается, однако, с результатами опытов Ламера (LaMer V. K. и др., Nuclear Sci. Abstrs, 1951, **5**, № 775) на тех же целлюлозных фильтрах при $r = 0{,}05—0{,}6$ μ и $U = 3{,}2$ *см/сек*. Средний заряд волокон определялся по отклонению от вертикали падавших в горизонтальном электрич. поле волокон и равнялся $\sim 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ эл.-ст. ед. на 1 *см* длины соответственно для смоляно-шерстяных и целлюлозных фильтров. Для незаряженных аэрозолей теоретич. максимум проскока при $U = 10$ *см/сек* лежит при $r = 0{,}05$ μ, для заряженных аэрозолей (со средним числом элементарных зарядов на частице, выражающимся ф-лой $q = 20 \times 10^8 r^2$, где r выражено в *см*) максимум проскока сдвигается к $r = 0{,}2$ μ. Н. Ф.

22176. О прилипании капелек и твердых частиц при ударе о поверхность твердых тел. II. Гиллеспи, Райдил (On the adhesion of drops and particles on impact at solid surfaces. II. Gillespie T., Rideal Eric), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 3, 281—298 (англ.)

Для выяснения причин неэффективности столкновений аэрозольных частиц (Ч) с твердыми стенками (часть. I, РЖХим, 1956, 15802) поставлены следующие опыты. 1. Струя полученного механич. распылением дибутилфталата (I) и отстаиванием тумана выпускалась из 1-*мм* капилляра со скоростью $U = 0 — 800$ *см/сек* на расположенную под углом θ к струе, равномерно перемещающуюся стеклянную пластинку (СП). Расстояние места удара струи о СП от капилляра равно 2,5 *см*. При $U < U_{кр}$ осаждение не происходит; $U_{кр}$ зависит от θ. При $U > U_{кр}$ получается осадок в виде полоски шириной ~ 1 *мм*. Сравнение распределения размеров капелек (К) в струе и осадке показало, что вероятность осаждения К с данным радиусом r вначале быстро растет с возрастанием U, достигает максимума (при $U = U_{макс}$) и затем быстро падает. $U_{макс}$ равно соответственно 300 и 650 *см/сек* при $r = 2{,}3$ и 1,4 μ. Отсюда авторы заключают, что эффективность столкновений К со стенкой сильно зависит от U и r. 2. К I с $r = 1$ *мм* давали падать на слегка наклоненные к вертикали СП и производили скоростную киносъемку (2000 кадров/сек) как с отскакивающих, так и с прилипающих К. Во всех случаях наблюдалась значительная кажущаяся площадь контакта между К и поверхностью. Отрыв К происходил путем разрыва шейки К. 3. Шарикам из пластицина давали падать с различной скоростью на горизонтальные СП и определяли по пятнышку на СП кажущуюся площадь соприкосновения. Для зависимости величины этой площади от r и U получено хорошее согласие с ф-лой, выведенной Герцом для случая столкновения упругих шаров со стенкой. 4. Опыты по отрыванию К I с $r = 0{,}5 — 17$ μ от СП под действием центробежной силы (400 *g*) показали, что процент оторвавшихся за данное время К возрастает с ростом r. Приведены теорет. ф-лы для силы и энергии (E) адгезии при ударе К или твердых частиц о гладкую поверхность. Из них следует, что с ростом U кинетич. энергия частиц возрастает значительно скорее, чем E, и, следовательно, вероятность отскока также возрастает. В этих расчетах следует учитывать то обстоятельство, что истинная площадь контакта К или частиц со стенкой может быть гораздо меньше кажущейся площади из-за наличия воздушной прослойки. Основные причины неэффективности столкновения, по мнению авторов,— отскок (обусловленный упругой деформацией частиц при столкновении) и сдувание частиц воздушным потоком. Н. Ф.

22177. Исследование накопления радиоактивного осадка на частицах порошка различной величины. Ех (Studium ukládání radioaktivního depositu na částečkách prachu různé velikosti. Jech Čestmír), Chem. listy, 1954, **48**, № 3, 333—335 (чеш.)

Аэрозоль из активного угля выдерживался 1,5—2 часа в атмосфере Rn до установления равновесия между адсорбированными и неадсорбированными продуктами радиоактивного распада Rn. С помощью вибрационного распылителя произведено разделение частиц аэрозоля по их размерам и их осаждение на поверхности в виде тонкого слоя, радиоактивность которого измерялась авторадиографич. методом. Предположив, что интенсивность радиоактивного излучения пропорциональна общей поверхности частиц порошка размером 1—10 μ, автор пришел к выводу, что кол-во захваченных такими частицами продуктов распада Rn пропорционально поверхности частиц. В. С.

22178. Расчет вязкого обтекания шара при малых числах Рейнольдса. Пирси, Мак-Хью (Calculation of viscous flow around spheres et low Reynolds numbers. Pearcey T., McHugh B.), Philos Mag., 1955, **46**, № 378, 783—794 (англ.)

Исходя из Осееновских ур-ний течения вязкой жидкости точно рассчитано численными методами течение вблизи равномерно движущегося шара при Re = 1,4 и 10. Уже при Re = 1 течение впереди и сзади шара несимметрично и за шаром образуется след. При возрастании Re след сужается и становится более отчетливым. К следу примыкает тонкий слой, в котором скорость жидкости очень мала и быстро меняет направление. Вихрей за шаром не образуется даже при Re = =10, однако перед шаром при этом Re возникает отчетливый пограничный слой. Н. Ф.

22179 К. Эмульсии, пены, моющее действие, поверхностные явления. Кор (Émulsions, mousses, détersion, les phénomènes de surface. Cor Pierre. Paris, Dunod, 1955, xvi, 131 p., ill., 980 fr.) (франц.)

См. также: Электрохим. коллоидов 22602, 22606, 22607. Структурно-механич. св-ва 22595—22600, 23073, 23074, 22846, 22847. Оптич. св-ва 22593, 22601. Сольватация коллоид. частиц 22833. Др. вопр. 22247

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

22180. Редкоземельные элементы, строение их атомов, история открытия и применение. Ирани (Rare earths series — their atomic structure, history and uses. Irani M. C.), Queensl. Govt Mining J., 1955, 56, № 641, 170—171, 174—176, 179—180 (англ.) См. РЖХим, 1953, 8341.

22181. Изучение феррита магния. Кусима, Аманума, Ёкота (亜鉄酸マグネシウムに關する研究·久島亥三雄, 天沼倞, 横田徹郎), 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, **71**, № 801, 123—126 (япон.; рез. англ.)

Феррит магния $MgFe_2O_4$ (I), полученный смешением

порошков MgO и Fe_2O_3, исследовался хим., магнитным и рентгеновским методами. Образование I начинается при т-рах $>650°$, после чего требуется еще нагрев в течение 2 час. при 1000°. Fe_2O_3 растворяется в I с образованием Fe_3O_4 при т-рах $>1200°$. Намагниченность I увеличивается при образовании твердого р-ра с Fe_3O_4. В. Ш.

22182. К сообщению о получении оксихлорида германия $GeOCl_2$. Шам, Смит (The reported oxychloride of germanium, $GeOCl_2$. Schumb Walter C., Smyth Donald M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3003—3004 (англ.)

Авторы подвергают сомнению достоверность сообщения (Schwarz R., Heinrich F., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1930, **209**, 273) о получении $GeOCl_2$ при экзотермич. р-ции $GeHCl_3$ с Ag_2O в вакууме. Для проверки этой работы повторена описанная р-ция. Пары $GeHCl_3$ пропускались над Ag_2O при 50°, и продукт р-ции оседал на стенках в виде мельчайших капель. Анализ полученного продукта показал, что отношение $Ge(2+):Ge_{общ}= 1{,}04 : 1{,}00$ и отношение $Cl : Ge = 2{,}15 : 1{,}00$, т. е. что продукт представляет собой $GeCl_2$, а не $GeOCl_2$. Полученное в-во, по мнению авторов, является новой формой $GeCl_2$ (переохлажденной жидкостью, либо новой структурной модификацией), на воздухе медленно превращающейся в обычную форму. Повторена также р-ция $GeHCl_3$ с O_2 в токе сухого He. (Dennis L. M. и др., J. Phys. Chem., 1926, **30**, 1049). Продуктами р-ции являются $GeCl_4$ и $GeCl_2$. Авторы считают, что процессы описываются следующими ур-ниями: $2\,GeHCl_3+3Ag_2O \rightarrow GeCl_4 + GeO_2 + 4Ag + 2AgCl + H_2O$ + тепло; $GeHCl_3$ + тепло $\rightarrow GeCl_2+HCl$; $Ag_2O + 2HCl \rightarrow 2AgCl+ +H_2O$; $2Ag_2O$ + тепло $\rightarrow 4Ag + O_2$; $4GeHCl_3 + O_2 \rightarrow 2GeCl_2 + 2GeCl_4 + 2H_2O$. В. Р.

22183. Об изодисульфонате гидразина. Мейвсен, Тишер (Über Hydrazin-iso-disulfonate. Meuwsen A., Tischer H.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 617 (нем.)

$H_2N—N(SO_3K)_2$ (I) получен с 45%-ным выходом в результате р-ции H_2NOSO_3H с $HN(SO_3K)_2$. При действии щелочи I медленно образует сульфит, выделяя N_2, при действии Hg^+ выпадает бесцветный $H_2N — N-(SO_3K)(SO_3Hg)$, с $Ba(CH_3COO)_2$ образуется малорастворимый $H_2N—N(SO_3)_2Ba\cdot 2H_2O$, из которого могут быть получены Na- и NH_4-соли. Сульфонированием I получены три- и тетрасульфонаты гидразина. В. Р.

22184. Исследование одного кислородного соединения молибдена. Хаттерер, Эро, Рера (Etude d'un composé oxygéné du molybdène. Hatterer André, Hérold Albert, Rérat Claude), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 12, 750—752 (франц.)

Рентгенографически показано, что продукт разложения K_xMoO_3 водой (РЖХим, 1955, 25992) имеет брутто-формулу MoO и содержит α-Mo (ф. гр. *Im* 3*m*, *a* 3,1472 A), образующийся при восстановлении MoO_3 металлич. K, а также β-Mo (ф. гр. *Pm* 3*n*, *a* 5,019 ± 0,002 A), подобный β-W. По аналогии с β-W, рассматривающимся как твердый р-р кислорода в W с вероятной ф-лой W_3O (РЖХим, 1955, 23119), авторы принимают, что β-Mo представляет собой Mo_3O. Н. К.

22185. О субсульфиде урана. Пикон, Флао (Sur le sous-sulfure d'uranium. Picon Marius, Flahaut Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 9, 655—657 (франц.)

Субсульфид урана (I) получался нагреванием UOS с Al при 1175°. Примеси Al_2O_3 и Al удалялись нагреванием в вакууме при 1500°. Выход US 54%. I хорошо кристаллизуется, образуя желтые кристаллы с металлич. блеском. I имеет структуру типа NaCl. Рентгенограммы обнаруживают также чрезвычайно слабые линии, обусловленные следами UOS. Линии US несколько сдвинуты по сравнению с прежними данными (Zachariasen, Acta crystallogr., 1949, **2**, 291). Плотность I $\rho_{изм}$ 10,31, что на 0,6 отличается от $\rho_{выч}$ 10,91 для US, тогда как присутствие 5% UOS способно привести к снижению плотности не более, чем на 0,065. Авторы считают, что I представляет собой твердый р-р US + U с дефектной структурой (часть положений, занимаемых U и S, остается незанятой). При нагревании над графитом до 2200° I не вступает с ним в р-цию и не плавится. I растворяется в неорганич. к-тах, но устойчив в присутствии CH_3COOH, щелочей и NH_4OH (в отличие от US_2). При нагревании в течение 48 час. при 160° I окисляется кислородом воздуха до UOS. Молярная магнитная восприимчивость I равна $4603\cdot 10^{-6}$. Т. Х.

22186. Об окислах брома. V. Трехокись брома. Пфлугмахер, Раббен, Дамен (Zur Kenntnis der Bromoxyde. V. Über das Bromtrioxyd. Pflugmacher Annelore, Rabben Hans-Joachim, Dahmen Hubert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 5—6, 313—320 (нем.)

BrO_3 (I) получен в тлеющем разряде (9000 *в*, 80 *ма*). Смесь Br_2 и O_2 в отношении 1 : 50 пропускали в течение 4—5 час. через разрядную трубку при 0°. I — белое кристаллич. в-во, устойчивое ниже —70°, разлагается при более высоких т-рах как в вакууме, так и при нормальном давлении. С H_2O I дает бесцветный р-р, не содержащий Br_2, Br^- и BrO^-. Авторы считают, что р-ция I с H_2O протекает по ур-нию: $(BrO_3)_2 + H_2O \rightarrow HBrO_3 + HBrO_4$ с последующим распадом $HBrO_4$ на $HBrO_3$ и $^1/_2O_2$. При — 80° I легко растворяется в CH_3OH и ацетоне с образованием бесцветных р-ров. По аналогии с Cl_2O_6 авторы приписывают I ф-лу Br_2O_6. Установлено, что полученный ранее окисел Br (Lewis B., Schumacher H. J., Z. anorgan und allgem. Chem., 1929, **182**, 182), которому был приписан состав Br_3O_8, представляет собой I. Часть **IV** см. РЖХим, 1955, 28734. Н. А.

22187. О получении цианидов щелочных металлов из карбоната бария. Хасэгава, Инамото, Симамура (A note on the preparation of alkali cyanide from barium carbonate. Hasegawa Masaru, Inamoto Naoki, Simamura Osamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 445—446 (англ.)

Улучшен описанный ранее (РЖХим, 1955, 11266) метод получения цианидов щел. металлов, меченных радиоактивным изотопом C^{14}, из $BaC^{14}O_3$. В фарфоровой лодочке смешивают 200 *мг* порошка $BaCO_3$, 1 *г* Zn-пыли и 0,4 *г* металлич. K, нарезанного мелкими кусочками. Лодочку помещают в кварцевую трубку длиной 700 *мм*, диам. 17 *мм* рядом с клубком из 10 *г* 0,3-*мм* Fe-проволоки. Пропускают ток сухого NH_3 (со стороны клубка) и нагревают 4 часа при 650°. После охлаждения в токе NH_3 на реакционную смесь действуют разб. H_2SO_4, отгоняют HCN и поглощают его 1 н. р-ром щелочи. Выход KCN 90—100%. И. С.

22188. О действии щелочных растворов на метафосфат натрия и о строении полученных кристаллов. Салих-Хисар (Sur l'aciton des solutions alcalines sur le métaphosphate de sodium et sur la constitution des cristaux obtenus. Salih-Hisar Remziye, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1106—1110 (франц.)

При смешении р-ров $NaPO_3$ в 1 н., 0, 5 н. или 0,25 н. NaOH и 95%-ного C_2H_5OH выпадают кристаллы фосфата, содержащие 22,5% H_2O и 44% P_2O_5. Аналогичный продукт образуется при медленном нагревании р-ров Na_2HPO_4 и NH_4NO_3 или при нагревании смеси $NaPO_3 + NaNO_3$. Аналитич. составу отвечают 3 различных соединения: $Na_4P_2O_7\cdot 4H_2O$ (I), $Na_4P_2O_6\cdot 4H_2O$

(II) и $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (III), образование которых возможно по ур-ниям: $2 NaPO_3 + 2NaOH \rightleftarrows Na_4P_2O_7 + H_2O$; $2NaPO_3 + 2NaOH \rightleftarrows Na_4P_2O_6 + H_2O_2$ и $3NaPO_3 + 2NaOH \rightleftarrows Na_5P_3O_{10} + H_2O$. Некоторые отклонения от теоретич. состава I, который автор считает изомером обычного $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (IV), отнесены за счет загрязнения I небольшим кол-вом $NaPO_3$ и IV. Автор считает, что I, являющийся наиболее вероятным продуктом р-ции $NaPO_3$ с NaOH, отличается от IV не только содержанием воды, но и строением. Дегидратация I при повышенных т-рах не ведет к изменению его хим. свойств. При нагревании до 130—140° I полностью теряет кристаллизац. воду, превращаясь в IV. В отличие от IV, полностью дегидратирующегося при 75°, вес I при этой т-ре в течение 4 час. не изменяется. При 100° I обезвоживается за >10 час., теряя 21,5% H_2O. Дегидратированный I растворяли в воде и к р-ру добавляли $^1/_5$ объема спирта; при этом выпадали 1,5 *г* чистого IV. Вторая фракция состояла из смеси I с IV, содержавшей 32,11% H_2O. Следовательно, в указанных условиях I изомеризуется в IV только частично. Н. П.

22189. К химии соединений двухвалентного самария. Попов, Уэндландт (Some aspects of the chemistry of samarium (II) compounds. Popov Alexander I., Wendlandt Wesley W.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1953 (1954), 60, № 300—303 (англ.)

Сделана попытка получения $SmCl_2$ (I) восстановлением безводн. $SmCl_3$ р-ром Na в жидком NH_3. Получился продукт, окрашенный в красновато-коричневый цвет, характерный для соединений Sm(2+). При комнатной т-ре он легко терял NH_3 и обесцвечивался, что указывало на переход Sm(2+)→Sm(3+). Анализа продукта произвести не удалось, однако высказано предположение, что это неустойчивое комплексное соединение Sm(2+) с NH_3. I был получен восстановлением безводн. $SmCl_3$, водородом при нагревании до 650° в течение 3 час. Продукт р-ции анализировался объемным методом. Навеска помещалась в избыток р-ра $K_2Cr_2O_7$ — K_2SO_4, избыток оттитровывался солью Мора. Выход I составлял 84—86%. Найдено, что I вполне устойчив на сухом воздухе, в органич. р-рителях не растворяется. Р-цией обмена были получены: сульфит (II), борат (III), пирофосфат (IV) и фосфит (V) для Sm(2+). II и III — красно-оранжевые кристаллы, IV — осадок белого цвета, а V — красно-коричневого. При извлечении из воды осадки быстро разлагаются; в воде сохраняются несколько часов. При добавлении I к р-ру Na_2CO_3 образуется красно-коричневый осадок $SmCO_3$, цвет которого затем меняется до яркозеленого и наконец обесцвечивается за счет окисления до Sm(3+). При добавлении I к р-ру NaOH получается осадок $Sm(OH)_2$ зеленого цвета. Для стабилизации Sm(2+) применялись р-ры ~50 органич. комплексообразующих агентов: антипирина, ацетилацетона, метил- и этиламинов, 3-метил-5-пиразолона и др. Наиболее сильным стабилизирующим действием обладает антипирин. Е. Т.

22190. Сернистые и селенистые производные моносилана. Эмелеус, Мак-Дермид, Маддок (Sulphur and selenium derivatives of monosilane. Emeléus H. J., MacDiarmid A. G., Maddock A. G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, 1, № 3, 194—201 (англ.)

Изучены хим. и физ. свойства описанных ранее (РЖХим, 1954, 12584) $(SiH_3)_2S$ (I) и SiH_3SH (II), а также $(SiH_3)_2Se$ (III). I с выходом 92,5% получается при экзотермич. взаимодействии паров SiH_3J с HgS. Т. пл. I —70,0 ± 0,2°, т. кип. 58,8 ± 0,7°, скрытая теплота испарения 7743 *кал/моль*, константа Трутона 23,3, давление пара в интервале от —40 до +50° выражено ур-нием $\lg p = (-1692/T) + 7{,}977$, плотность при 5—16° изменяется согласно ур-нию: $d = 1{,}21211\,(1 - 0{,}00082350\,T)$, показатель преломления 1,52 ± 0,03. III получается при медленном нагревании смеси 8 *г* Ag_2Se и 1,9295 *г* SiH_3J до плавления SiH_3J с последующим выдерживанием при комнатной т-ре в течение 30 мин. Т. пл. III —68,0 ± 0,2°, т. кип. 85,2 ± 1,0°, давление пара в интервале —43 до +74,5° выражается и ур-нием: $\lg p = (-1796/T) + 7{,}894$, скрытая теплота испарения 8219 *кал/моль*, константа Трутона 22,9, плотность при 20° 1,36. При т-ре кипения I и III медленно разлагаются. Жидкие I и III взаимодействуют с J_2, образуя SiH_3J и соответственно S или Se, а также легко гидролизуются с образованием $(SiH_3)_2O$ (IV). Смесь 0,746 *г* I и 0,2049 *г* HJ, выдержанная в течение 4 недель при комнатной т-ре и затем нагретая при 77° в течение 6 час., образует смесь $(SiH_3)_2J$ и H_2S. При комнатной т-ре III взаимодействует с HJ на свету, выделяя SiH_3J и H_2Se, с $HgCl_2$ и (при нагревании до 80°) с HgJ_2 образует HgS и соответственно SiH_3Cl или SiH_3J. При комнатной т-ре I медленно взаимодействует с H_2S по ур-нию: $(SiH_3)_2S + H_2S \rightarrow 2SiH_3SH$. Через 31 день выход II составляет 94%. Т. пл. II —134°, т. кип. 14,2°, давление пара в области от —75 до —35° выражается ур-нием: $\lg p = (-1355/T) + 7{,}596$, скрытая теплота испарения 6201 *кал/моль*, константа Трутона 21,9. Медленное разложение II наблюдается при —78°. На основании результатов изучения хим. свойств I и III авторы заключают, что I и III обладают более слабыми донорными свойствами, чем соответствующие метильные производные. Авторы объясняют это значительной долей π-связей в связях между атомом Si и атомами S и Se. Исследованы ИК-спектры I, III и IV и, для сопоставления, SiH_3J и SiH_2J_2. Характерной особенностью этих соединений является интенсивность полосы 1106 *см*$^{-1}$, соответствующей валентному колебанию Si—O (в ~5 раз большая, чем для C—O). Слабое поглощение I и III при 1106 *см*$^{-1}$ указывает на примесь в них IV. Частоты валентных колебаний Si—H в SiH_3J (ν_1 и ν_4) и SiH_2J_2 (ν_1 и ν_6) равны соответственно 2198 и 2205 *см*$^{-1}$, а в I, III и IV 2175 *см*$^{-1}$. SiH_3J показывает дублет при 909 и 895 *см*$^{-1}$ (повидимому, деформац. частоты ν_2 и ν_5). В соответствующих дублетах IV, I и III центры полос смещаются от 957 через 911 к 895 *см*$^{-1}$. Авторы считают, что отсутствие деталей вращательной структуры в полосе 957 *см*$^{-1}$ показывает, что молекула IV не является линейной. По мнению авторов, I, III и IV представляют собой асимметричные волчки. Н. К.

22191. Изучение соединений элементов V группы с ртутью. II. $Hg_3As_2J_4$ и $Hg_3Sb_2J_4$. Грденич, Струняк, Дедич (Studies on the compounds of the group V elements with mercury. II. On the mercury arseno-iodide $Hg_3As_2I_4$ and mercury antimono-iodide $Hg_3Sb_2I_4$. Grdenić D., Strunjak K., Dedić H.), Arhiv kemiju, 1955, 27, № 2, 59—65 (англ.; рез. хорв).

Нагревание при 250—280° равных кол-в AsJ_3 или SbJ_3 и Hg в запаянной стеклянной трубке в атмосфере CO_2 в течение нескольких часов приводит к образованию красновато-коричневого $Hg_3As_2J_4$ (I) и черного $Hg_3Sb_2J_4$ (II), нерастворимых в воде и других обычных органич. и неорганич. р-рителях. II имеет тетрагональную решетку, *a* 21,22, *c* 8,09 A, *n* = 9, $\rho_{рент}$ 5,52, ρ 5,46. Холодные вода и к-ты не действуют на I и II. Кипящая вода медленно, а теплые конц. HNO_3 и H_2SO_4 быстро разрушают I и II с выделением J_2. Под действием HCl I и II чернеют. I темнеет на свету, но действие света ограничивается тонким поверхностным слоем. I и II не изменяются на воздухе при комнатной т-ре, но при нагревании разрушаются, образуя HgJ_2, Hg и соответственно As_2O_5 или Sb_2O_5. Р-ция с горячим 6 н. KOH протекает по ур-нию: $Hg_3Э_2J_4 + 8OH^- + K^+ \rightarrow ЭO_4^{3-} +$

$+4J^- + K\text{Э} + 3Hg + 4H_2O$; (Э = As, Sb). Авторы считают, что I и II построены из ионов $(\text{Э}J_4)^+(\text{Э}Hg_3)^-$. Сообщение I см. Grdenič D. и др., Arhiv kemiju, 1952. 24, 61. Н. К.

22192. О фторсодержащих соединениях элементов главной подгруппы V группы. I. $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$. Кольдиц (Über fluorhaltige Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe. I. Das $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$. Kolditz Lothar), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 280, № 5—6, 313—320 (нем.)

При пропускании Cl_2 через охлажденный до 0° AsF_3 образуется бесцветное кристаллич. чрезвычайно гигроскопичное в-во эмпирич. состава AsF_3Cl_2 (I). I растворим в AsF_3, $(CH_3CO)_2O$, лед. CH_3COOH, бурно реагирует с водой, не реагирует с PCl_3 и CCl_4. Эфир экзотермически реагирует с I, частично восстанавливая As(5+) до As(3+). При действии I бензин (т. кип. 70—80°) коричневеет, CS_2 сперва желтеет, затем чернеет. Вполне сухой I сохраняется в запаянной стеклянной ампуле; в присутствии следов влаги происходит медленное разъедание стекла. Р-ция со стеклом препятствует точному определению т-ры плавления; в запаянном капилляре она равна ~130° (разл.) в открытом — близка к 160°. Обычные методы анализа не открывают в щел. р-ре I иона F^- и открывают только половину содержащегося в нем As, другая половина As содержится в виде весьма устойчивого AsF_6^-, присутствие которого доказано осаждением нитроном; нитроновая соль (II) идентифицирована рентгенографически и по т-ре плавления (215°). Для полного разложения AsF_6^- необходимо сплавление выпаренного досуха щел. гидролизата с Na. Поведение I в р-ре указывает на строение $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$. Эта ф-ла подтверждается резким возрастанием уд. электропроводности AsF_3 ($5\cdot10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) при растворении в нем I; молярная электропроводность I равна 48 *ом*$^{-1}$*см*^{2} при 20°. Приведены дебаеграммы I, $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ (Clark D. и др., J. Chem. Soc., 1942, 642) и II; изоморфизм I и $[PCl_4]^+$-$[PCl_6]^-$ с определенностью не установлен. И. Р.

22193. О гипонитритосульфонатах. Гёринг, Отто (Zur Kenntnis der Salze der stickoxyd-schwefligen Säure. Goehring Margot, Otto Rigobert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 280, № 1-3, 143—146 (нем.)

Авторы считают, что, вопреки существовавшим ранее представлениям (Raschig F., Schwefel- und Stickstoff-Studien, 1924), сульфирующее действие гипонитритосульфонатов $M_2N_2O_2\cdot SO_3$ обусловлено ионом $[N_2O_2\cdot SO_3]^{2-}$ и предлагают следующий механизм распада этого иона: $O^- — N = N^+ — O^-\ O = S(—O^-) = = O \rightarrow O^- — N = N — O^- + O = S^+(—O^-) = O$ с последующим разложением $N_2O_2^{2-}$ по р-ции: $N_2O_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow N_2O + H_2O$. Для подтверждения предложенного механизма проведено сульфирование пиридина $Na_2N_2O_2\cdot SO_3$. Полученный $C_5H_5N\rightarrow SO_3$ переводили действием анилина и HCl в дианилинийхлорид глутаконового диальдегида; образование последнего доказывает, что соединение $C_5H_5N\rightarrow SO_3$ получается из $[N_2O_2\cdot SO_3]^{2-}$. При действии NH_3 на $Na_2N_2O_2\cdot SO_3$ образуются аммонийная соль амидосульфокислоты, имидосульфоновая к-та и H_2SO_4 по р-ции $Na_2N_2O_2\cdot SO_3 + 3NH_3 \rightarrow H_2NSO_3NH_4 + N_2O + NaOH + NaNH_2$. Образование более чем 90% амидосульфоната свидетельствует о наличии устойчивого производного SO_3. С точки зрения предложенного механизма объясним процесс гидролиза $M_2N_2O_2\cdot SO_3$. При гидролизе образуется SO_3, дающий с водой H_2SO_4, а из $N_2O_2^{2-}$ получаются N_2O и H_2O. Г. П.

22194. Об основных хроматах. I. Основные хроматы цинка. II. О строении основных хроматов цинка. Фейткнехт, Ижи-Карм (Zur Kenntnis der Hydroxychromate. I. Die Hydroxychromate des Zinks. II. Über den Bau der Zinkhydroxychromate. Feitknecht W., Hugi-Carmes L.), Helv. chim. acta, 1954, 37, № 7, 2093—2119 (нем.)

Сообщение I. При действии р-ров H_2CrO_4 различных конц-ий на активную ZnO при 20° образуются неустойчивые $ZnCrO_4\cdot Zn(OH)_2\cdot(1—3)H_2O$ (Iα), $ZnCrO_4\cdot 2{,}5Zn(OH)_2\cdot 2H_2O$ (IIα) и $ZnCrO_4\cdot(3—4)Zn(OH)_2 2H_2O$(IIIα). Все эти соединения кристаллизуются преимущественно в виде тонких шестиугольных пластинок и с различной скоростью переходят в соответствующие безводн. формы (Iβ, IIβ и IIIβ). Рентгенограммы всех перечисленных форм сходны между собой. Основные хроматы образуются также при титровании р-ра, 0,05 *M* по Zn^{2+} и 0,1 *M* по H_2CrO_4, 0,1 н. NaOH. Осаждение начинается после добавления 20 *мл* р-ра NaOH к 100 *мл* р-ра. До 100 *мл* NaOH свежеосажденный продукт состоит из IIα, а при больших кол-вах NaOH — из IIIα. По рентгеновским данным осадок, выделившийся в результате добавления 100 *мл* р-ра NaOH, после $4^1/_2$ месяцев старения состоял исключительно из IIIβ. После $4^1/_2$ месяцев старения в осадке обнаруживалась смесь IIIα + IIIβ, если к 100 *мл* р-ра соли Zn было добавлено 160—180 *мл* р-ра NaOH, и чистый IIIα в случае добавления 175—179 *мл* р-ра NaOH. Если к р-ру соли Zn было добавлено 200—220 *мл* р-ра NaOH, то состарившийся осадок состоял из смеси ε-$Zn(OH)_2$ и IIIα. Устойчивость IIIα настолько велика, что он превращается в гидроокись только при pH > 11. Хотя IIIβ является устойчивой формой, свободные энергии IIIα и IIIβ незначительно различаются между собой и потому превращение IIIα → IIIβ очень затруднено. Получение чистых IIα и IIIα обоими указанными способами очень затруднительно. Хорошо сформированные кристаллы IIIα образуются при медленном добавлении 0,05 *M* Na_2CrO_4 к 0,05 *M* $Zn(CH_3COO)_2$. Состав IIIα изменяется от $ZnCrO_4\cdot 3Zn(OH)_2\cdot 2H_2O$ до $ZnCrO_4\cdot 4Zn(OH)_2\cdot 2H_2O$. Произведение растворимости последнего равно $\sim 5\cdot 10^{-17}$. Близкое значение найдено для IIIβ. По величине произведения растворимости основного хромата и гидроокиси рассчитана нижняя граница устойчивости первого, то есть та конц-ия (*C*) хромата Zn, при которой устанавливается равновесие: $4Zn(OH)_2 + Zn^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows ZnCrO_4\cdot 4Zn(OH)_2$. Для ε- и β-$Zn(OH)_2$, значения *C* соответственно равны $\sim 10^{-7}$ и $4\cdot 10^{-8}$. Хромат IIIβ при pH ~ 12,4 превращается в β-$Zn(OH)_2$.

Сообщение II. Основные хроматы Iβ, IIα, IIβ, IIIα и IIIβ кристаллизуются в гексагональной системе, образуя простые слоистые решетки. Ниже приведены: брутто-формулы, ф-лы элементарных ячеек и параметры *a* и *c* (в A): Iβ $ZnCrO_4\cdot Zn(OH)_2$; $[Zn_3(OH)_4(CrO_4)_2Zn]$; 3,11; 27,60; IIα $ZnCrO_4\cdot 2{,}5Zn(OH)_2\cdot 2H_2O$(или $3H_2O$); $[Zn_2(OH)_{3,33}$-$(CrO_4)_{0,67}Zn_{0,33}(H_2O)_{1,67}]$; 3,13; 17,2; IIβ $ZnCrO_4\cdot 2{,}5Zn(OH)_2$; $[Zn(OH)_{1,67}(CrO_4)_{0,33}Zn_{0,17}]$; 3,12; 7,20; IIIα $ZnCrO_4\cdot 3Zn(OH)_2\cdot 2H_2O$ до $ZnCrO_4\cdot 4Zn(OH)_2\cdot 2H_2O$; $[Zn_7(OH)_{12}(CrO_4)_2Zn_2(H_2O)_8]$ — $[\{Zn_7(OH)_{12,25}(CrO_4)_{1,75}$-$(ZnOH)_{1,75}\}_2(H_2O)_7]$; 8,28; 18,0; IIIβ $ZnCrO_4\cdot 3Zn(OH)_2$ до $ZnCrO_4\cdot 4Zn(OH)_2$; $[Zn_7(OH)_{12}(CrO_4)_2Zn]$ — $[Zn_7$-$(OH)_{12,25}(CrO_4)_{1,75}(ZnOH)_{1,75}]$; 8,25; 7,24. Н. П.

22195. О новом методе изучения арсенатов металлов. Применение к арсенату никеля. Герен, Массон (Sur une nouvelle méthode d'étude des arséniates métalliques. Application aux arséniates de nickel. Guérin Henri, Masson Jeannine), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 4, 415—417 (франц.)

Для изучения арсенатов Ni общей ф-лы *l* $As_2O_5\cdot nNiO\cdot mH_2O$ применен метод фракционированного

пиролиза (Guérin H., C. r. Acad. sci., 1935, **201**, 1133; 1936, **202**, 223; Bull. Soc. Chim., 1937, 4 (3), 1472; РЖХим, 1954, 24972). Арсенат $2As_2O_5 \cdot NiO \cdot 5H_2O$ (I) получался продолжительным взбалтыванием при 60° суспензии, полученной действием 71%-ной мышьяковой к-ты на $Ni(OH)_2$. При нагревании I в вакууме до 400° образовывался желтый микрокристаллич. $2As_2O_5 \cdot NiO$; при 550° последний распадался с образованием $As_2O_5 \cdot NiO$ (II). Действие паров H_2O на II приводило к образованию $As_2O_5 \cdot NiO \cdot 3H_2O$ $[Ni(H_2AsO_4)_2 \cdot H_2O]$; при нагревании II в вакууме сначала при 650°, затем при 750°, получались $As_2O_5 \cdot 2NiO$ (III) и $As_2O_5 \cdot 3NiO$. При действии H_2O на III образовывался $As_2O_5 \cdot 2NiO \cdot 5H_2O$ ($NiHAsO_4 \cdot 2H_2O$). Д. Т.

22196. Синтез, структуры и свойства теллуридов металлов группы платины. Груневелд-Мейер (Synthesis, structures, and properties of platinum metal tellurides. Groeneveld Meijer W. O. J.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7—8, 646—657 (англ.)

Теллуриды (Т) получают нагреванием в вакууме смеси 0,5—1,5 *г* тонкоизмельченных металлов с небольшим избытком порошкообразного Te. Р-ции образования Т экзотермичны; поэтому смеси нагревают осторожно, медленно повышая т-ру от комнатной до 850°. При этой т-ре продолжают нагревание в течение 2 час., а затем охлаждают продукт р-ции в печи 12 час. Продукты взаимодействия Te с Pt или Pd компактны и, повидимому, однородны. Остальные Т представляют собой спекшиеся мелкозернистые порошки. Ru образует только изотропный $RuTe_2$ с решеткой типа пирита, *a* 6,377 ± 0,001 А. Pd образует сильно анизотропный крупнокристаллич. $PdTe_2$, имеющий решетку типа CdJ_2 с параметрами *a* и *c* соответственно 4,028 ± 0,003 и 5,118 ± 0,004 А. Кроме того, Pd образует очень сильно анизотропный PdTe с решеткой типа никелита, *a* 4,127 ± 0,004 и *c* 5,663 ± 0,005 А. PdTe и $PdTe_2$ плавятся при нагревании в вакууме. Т других металлов даже при нагревании на самом сильном газовом пламени не плавятся, а разлагаются на компоненты. Os образует только $OsTe_2$ с решеткой типа пирита, *a* 6,398 ± 0,001 А. $RhTe_{2+x}$ изотропен и имеет решетку типа пирита с *a* 6,428 ± 0,001 А. Аналогичный по составу и строению решетки $IrTe_{2+x}$ имеет *a* 6,411 ± ±0,002А. Ir образует, кроме того, IrTe с решеткой типа никелита, *a* 3,930 и *c* 5,386 А. Pt образует только умеренно анизотропный $PtTe_2$ с решеткой типа CdJ_2, *a* и *c* соответственно 4,010 ± 0,004 и 5,201 ± 0,005 А. Все описанные Т — в-ва белого или светлокремового цвета. Н. П.

22197. Изонитрильные комплексы металлов побочных подгрупп I и II групп. Сообщение I. Медь (1+), серебро (1+), цинк (2+). Сакко (Complessi isonitrilici dei metalli del I e II gruppo B. Nota I: rame (1), argento (1), zinco (2). Sacco Adriano), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 7—8, 989—992 (итал.)

Описаны комплексные соединения изонитрилов с Cu и Ag типа $[(RNC)_4M]ClO_4$ и с Zn типа $(RNC)_2ZnX_2$, где M = Cu (1+); Ag (1+), X — галоген. Тетра-*n*-толилизонитрилкупраперхлорат, т. пл. 175°, иглы, растворим в $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$, нерастворим в C_6H_6; получение: конц. этанольный р-р тетра-*n*-толилизонитрилкупрахлорида обработан небольшим избытком $HClO_4$, разб. этанолом. Тетра-*n*-толилизонитриларгентаперхлорат, т. пл. 101°, иглы, растворим в $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_6H_5NO_2$, нерастворим в C_6H_6; получение: этанольный р-р $AgClO_4$, обработан небольшим избытком *n*-толилизонитрила в этаноле. Ди-*n*-толилизонитрилцинкохлорид, т. пл. 146°, иглы, растворим в $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_6H_5NO_2$, нерастворим в C_6H_6; получение: эфирный р-р $ZnCl_2$ обработан небольшим избытком *n*-толилизонитрила в эфире. Ди-*n*-толилизонитрилцинкобромид, т. пл. 166°, иглы, растворим в $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_6H_5NO_2$; получение: водно-этанольный (50%) р-р $ZnBr_2$ обработан небольшим избытком *n*-толилизонитрила в этаноле. Ди-*n*-толилизонитрилцинкоиодид, т. пл. 155—160°, светложелтые иглы, растворим в $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_6H_5NO_2$; получение: этанольный р-р ZnJ_2 обработан небольшим избытком *n*-толилизонитрила в этаноле. К. Г.

22198. Комплексные соединения меди с производными барбитуровой кислоты и пиридином. Фиалков Я. А., Рапапорт Л. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1914—1920

Синтезированы комплексные соединения Cu(2+) с пиридином (Py) и производными барбитуровой к-ты — вероналом (Ver), люминалом (Lum), амиталом (Amit) и кислотной формой пронаркона (Pron), в которых барбитураты участвуют в виде анионов одноосновной (Barb′) и двухосновной (Barb″) к-т. Комплексы Barb′ синтезированы смешением пиридиновых р-ров барбитуратов и водн. р-ра $CuSO_4$; для получения комплексов Barb″ в р-р вводился NaOH. Получены (в скобках приведены т-ры разложения и растворимость в $CHCl_3$) светлолиловый $Cu(Lum')_2Py_2$ (244—246°, нерастворим), кофейный $Cu(Lum'')Py \cdot H_2O$ (255—257°, нерастворим), $Cu(Ver')_2Py_2$ (235—237°, 1 : 500), светлолиловый $Cu(Ver'')Py_2 \cdot 3H_2O$ (260—263°, 1 : 200), темнофиолетовый $Cu(Ver'')Py_2 \cdot 2H_2O$ (238—241°, 1 : 150), лиловый $Cu(Amit')_2Py_2$ (208—210°, 1 : 50), темнолиловый $Cu(Amit'')Py_2 \cdot 2H_2O$ (197—200°, 1 : 20) и темнолиловый $Cu(Pron')_2Py_2$ (т. пл. 201—203°). Соединения нерастворимы в воде, спирте, эфире и ацетоне (за исключением $Cu(Pron')_2Py_2$, растворимого в ацетоне). Р-ры в $CHCl_3$ не проводят тока. Соединения разлагаются сильными к-тами и щелочами и избытком NH_3. Все соединения являются внутрикомплексными; координационное число Cu равно 6. Качественно определено, что константы нестойкости $Cu(Barb')_2Py_2$ лежат в пределах 10^{-11}—10^{-13}. Осаждение комплексов и определение избытка Cu^{2+} в р-ре может быть использовано для колич. определения некоторых барбитуратов. И. Р.

22199. Образование внутрикомплексных соединений двухвалентной меди с полиакриловой и полиметакриловой кислотами. Котляр, Моравец (Chelation of copper (II) with polyacrylic and polymethacrylic acid. Kotliar A. M., Morawetz H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3692—3695 (англ.)

Отчетливое уменьшение pH р-ров полиметакриловой к-ты (I) в 1 н. KNO_3 при титровании щелочью в присутствии небольших добавок Cu^{2+} объяснено комплексообразованием. Величину смещения pH можно использовать для расчета степени связывания меди в комплекс (РЖХим, 1955, 20990), если сделать допущения относительно числа групп COOH к-ты, участвующих в образовании внутрикомплексных соединений с Cu^{2+}. Сопоставляя положение максимумов поглощения полиметакрилата и ацетата меди (Klotz I. M., Fiess A. F., J. Phys. Coll. Chem., 1950, **54**, 18), авторы приходят к выводу, что в широком интервале pH комплекс с I образуется за счет взаимодействия Cu^{2+} с 4 группами COOH. Опытами по равновесному диализу разб. р-ров I и полиакриловой к-ты (II) при больших отношениях Cu, связанной в комплекс, к свободной Cu ($Cu_{св}:Cu^{2+}=R$) найдено, что в нейтрализованных на 62% 0,0131 н. р-рах I с конц-ией Cu^{2+} $2 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ *MR* равно соответственно 60,8 и 53,1. Следовательно, в этой области конц-ий Cu^{2+} комплексообразующие группы полииона несколько мешают друг другу. Вследствие значительного взаимодействия макромолекул отношение *R* при различных конц-иях полимера, но постоянной степени

нейтр-ции I пропорционально $A^{0,65}$ и $g(z)$, где A — стехиометрич. конц-ия групп СООН, а $g(z)$ — функция, выражающая зависимость сродства отдельной полимерной молекулы к Cu^{2+} от состояния ее ионизации, z — средний отрицательный заряд одной группы СООН. Для II в указанных условиях выполняется ур-ние $R = A \cdot g(z)$. Усиление связывания Cu с увеличением ионизации полимера частично зависит от электрич. свободной энергии ($\Delta F'_{el}$) (Katchalsky A., Gillis J., Recueil trav. chim., 1949, 68, 879) ассоциации Cu с полиионом, причем $g(z) = g^\circ(z) \exp(-\Delta F'_{el}/RT)$ и $g^\circ(z) = [R/A][K_a/K_a^\circ]^2$. Величины K_a° для р-ров I и II в 1 н. KNO_3 соответственно равны $1,1 \cdot 10^{-5}$ и $6,4 \cdot 10^{-5}$. Функция $g^\circ(z)$ не зависит от конц-ии II, но изменяется с конц-ией I. Поэтому величина $g^\circ(z)/z$ для II постоянна в широком интервале значений z. Для р-ров I эта функция проходит через минимум при $z = 0,3$. Н. П.

22200. Комплексы сульфатов цинка, кадмия, кобальта и никеля с α-пиколином. Бхаттачария, Синха (α-Picoline complexes of sulphates of zinc, cadmium cobalt and nickel. Bhattacharya G. C., Sinha P. C.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 5, 317—322 (англ.)

Сульфаты Zn, Cd, Co и Ni нерастворимы в α-пиколине (Pic); поэтому для получения комплексов применен метод, использованный при получении комплексов с хинолином (РЖХим, 1954, 32258): постепенное прибавление насыщ. р-ра сульфата к Pic при непрерывном перемешивании; для образования комплексов требуется перемешивание в течение 1—3 час. Получены $ZnSO_4 \cdot Pic \cdot 5H_2O$ (I), $CdSO_4 \cdot 2Pic \cdot 2H_2O$ (II), $CoSO_4 \cdot Pic \cdot 2H_2O$ (III), $NiSO_4 \cdot 2Pic$ (IV). Все комплексы выделены в виде блестящих кристаллов; I и II бесцветные, III — светлорозовые, IV — зеленоватые. I частично разлагается водой, выделяя $Zn(OH)_2$, II — IV растворимы в воде и нерастворимы в спирте, ацетоне и эфире. II частично растворим в бензоле, I, III и IV в бензоле нерастворимы. I—III не отщепляют воды при 55°. I отщепляет $3H_2O$ при 60—65° в течение 1 часа и удерживает остаток воды при 100°. При 60—65° II отщепляет одну молекулу H_2O в течение 1 часа и вторую — в течение 3 час.; при дальнейшем нагревании отщепляется Pic; III и IV устойчивы при 100°. Давление диссоциации (в *мм* рт. ст.) при 60° равно для I 20,2, для $ZnSO_4 \cdot Pic \cdot 2H_2O$ 3,4, для III, 8,8 и для $CdSO_4 \cdot 2Pic \cdot H_2O$ 4,4. Из определений теплот растворения Pic и I—IV в 6 н. H_2SO_4 вычислены теплоты образования комплексов из насыщ. р-ров сульфатов и Pic : I 8,295, II. 8,840, III 8,160, IV 9,853 *ккал*. Обсуждена зависимость устойчивости комплекса от основности аддeнда. И. Р.

22201. Образование комплексных соединений в системе $PbCl_2 - NaCl - H_2O$ и особенности их гидролиза. Соболь С. И., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 155—168

Изучение образования комплексных ионов Pb в системе $PbCl_2 - NaCl - H_2O$ методом ионного обмена указывает на присутствие Pb в форме комплексных анионов. В предположении о существовании в р-ре равновесий: $PbCl_{2\,тв} \rightleftarrows PbCl_{2\,водн}$; $PbCl_{2\,водн} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$; $Pb^{2+} + Cl^- \rightleftarrows PbCl^+$ (1); $Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftarrows PbCl_3^-$ (2) и $Pb^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows PbCl_4^{2-}$ (3) с использованием известного значения произведения растворимости $PbCl_2$ и значений констант нестойкости комплексных ионов (Коршунов И. А., Креснякова З. В., Ж. общ. химии, 1950, 20, 1962—1964) вычислены константы равновесия р-ций (1), (2) и (3). Найдены значения констант соответственно 11,1; 50 и 40. Потенциометрически со стеклянным электродом исследован гидролиз Pb в хлоридных р-рах при титровании их р-ром NaOH. Кривая изменения pH при добавлении NaOH показывает, что в виде Pb^{2+} присутствует лишь часть Pb, а остальной Pb содержится в виде комплексных анионов, находящихся в равновесии с Pb^{2+}. Под действием NaOH образуется PbOHCl, переход которого в $Pb(OH)_2$ совершается при условии $a_{Pb^{2+}} : a^2_{PbCl^+} > 5000$, выполняющемся лишь в области малых конц-ий Cl^- в р-ре. Автор считает, что PbOHCl представляет собой не основной хлорид, а нормальный гидрат (PbCl)OH. Н. А

22202. О соединениях внедрения хлорида алюминия с графитом. Рюдорф, Целлер (Über Aluminiumchlorid-Graphit-Einlagerungsverbindungen. Rüdorff W., Zeller R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 279, № 3—4, 182—193 (нем.)

Исследовано действие безводн. $AlCl_3$ на графит в присутствии N_2, O_2 и Cl_2. Показано, что внедрение $AlCl_3$ в графит имеет место только в присутствии Cl_2. При этом образуется синий продукт с отношением Al : Cl = = 1 : 3. Авторы считают, что хлор в графите не связан с $AlCl_3$, а действует как катализатор процесса внедрения $AlCl_3$. Рентгенографич. исследование большого числа препаратов, полученных при различных т-рах, показало, что в интервале т-р 210—470° образуются продукты трех типов, различающихся по содержанию $AlCl_3$ и по виду рентгенограмм. Тип *А* (темноголубой) получается при <265°, стабилен до 280°, легко разлагается влагой, имеет состав $AlCl_3$: C = 1 : 9 — 10. Тип *Б* образуется в интервале 280—372°; кристаллы серовато-черного цвета, имеют состав $AlCl_3$: C=1:~18. Тип *В* очень похож на графит, образуется между 372—470° и содержит 26—18% $AlCl_3$ (отношение $AlCl_3$: C=1 : 31—51). Все соединения графита с $AlCl_3$ разлагаются водой, разб. к-тами и органич. р-рителями. Кроме соединений $AlCl_3$ — C, получены соединения типа $AlCl_3$ — $FeCl_3$ — C. По дебаеграммам определено, что расстояние между слоями атомов в этом случае несколько больше (9,62 kX), чем в $FeCl_3$—C (9,38 kX) и $AlCl_3$—C (9,52 kX). Периоды идентичности вдоль C: *А* (до 280°) 9,52 kX; *Б* (280—370°) 12,80 = = 9,45 + 1·3,35 kX; *В* (370—470°) 19,65 = 9,60+ +3·3,35 kX. Полученные данные показывают, что в образцах *А* слои структуры $AlCl_3$ чередуются со слоями структуры графита, в то время как в образцах *Б* и *В* чередование происходит через 2 и соответственно 4 слоя атомов C. Слои атомов Al расположены посредине между слоями атомов C; над и под ними (на расстоянии 1,43—1,45 kX) располагаются слои атомов Cl. С. Б.

22203. Об образовании комплексов борной кислоты с маннитом. Антикайнен (On the formation of boric acid-mannitol complexes. Antikainen P. J.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 1008—1009 (англ.)

При взаимодействии в р-ре борной к-ты (HB) с маннитом (M), помимо главного комплекса HBM_2, образуются незначительные кол-ва HBM. Кажущаяся константа ионизации HB равна $K^* = K_1C^2 + K_2C$, где C — конц-ия M, а K_1 и K_2 — константы равновесия р-ций $HB + 2M \rightleftarrows H^+ + BM_2^-$ и $HB + M \rightleftarrows H^+ + BM^-$. Экстраполяцией к ионной силе, равной нулю, вычислены значения $pK = -\lg K$ для термодинамич. констант равновесия при 25°: $pK_1 = 4,357 \pm 0,02$ и $pK_2 = 5,218 \pm 0,05$. И. Р.

22204. Лаки металлов IIIA группы с ализарином-S. Лантан и иттрий. Рамачандра-Рао, Ситарамачандрамуртхи, Рагхава-Рао (Metal lakes of group IIIA with alizarin-S: lanthanum and yttrium. Ramachandra Rao V., Sitaramachandramurthy A., Raghava

Rao Bh S. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 4, B190—B192 (англ.)

Лаки с ализарином-S (I), образуемые лантаном и иттрием, в водн. р-рах не получаются в заметной степени, и при повышении pH из р-ра выпадают их гидроокиси. В качестве р-рителя лучше всего брать 60%-ный водн. р-р ацетона, который обеспечивает наибольшую интенсивность окраски комплекса. Были приготовлены водн. $1 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ры нитратов La и Y из чистых окислов и такой же р-р I в ацетоне. Для спектрофотометрич. исследований смешивались р-ры нитратов La(или Y) и I в различных соотношениях и добавлялись вода или ацетон до получения 60%-ного ацетонного р-ра. Найдено, что при соотношении реагентов **1 : 1** комплексное соединение La имеет максимум поглощения при 520 *мμ*, а соединение Y — при 510 *мμ*. Эта разница, видимо, обусловлена тем, что Y^{3+} имеет меньший ионный радиус, чем La^{3+}. Цветная р-ция La и Y с ацетоном очень чувствительна: при длине волны 510—530 *мμ* можно обнаружить 0,6 γ La в 10 *мл*, а Y 0,4 γ. Е. Т.

22205. О ферроцианидах индия. Дейчман Э. Н., Тананаев И. В., Химия редких элементов, 1955, № 2, 37—45

Методами растворимости, измерения э. д. с., электропроводности и светопоглощения исследовалось образование ферроцианидов In в системах $InCl_3—M_4[Fe(CN)_6]—H_2O$ (M = Li, Na, K). При добавлении различных кол-в $Li_4[Fe(CN)_6]$ (I) к 0,01 *M* р-ру $InCl_3$ (II) выпадает осадок ферроцианида In, причем до достижения в исходной смеси молярного отношения (МО) **I : II**, равного 0,75, в р-ре обнаруживается только In^{3+}, а ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ нацело связываются в ферроцианид In. Дальнейшее увеличение добавок **I** ведет только к пептизации осадка без его хим. изменения. Следовательно, в системе **I—II** — H_2O образуется только $In_4[Fe(CN)_6]_3$ (**III**). Образование **III** подтверждается наличием резкого излома на кривой зависимости э. д. с. в системе **I—II** — H_2O от МО **I : II**, находящегося при МО = 0,75. В этом же положении находится максимум зависимости величины светопоглощения системы **I—II** — H_2O от МО **I : II**. В системе **II** — $Na_4[Fe(CN)_6]$ (**IV**) — H_2O теми же методами установлено образование только **III**. Авторы считают, что четкие изломы потенциометрич. и фототурбидиметрич. кривых при МО **IV : II** = 0,75 указывают на возможность применения этих методов для определения In^{3+}. В системе **II** — $K_4[Fe(CN)_6]$ (**V**) — H_2O до МО **V : II** = = 0,75 образуется только **III**. При дальнейшем увеличении относительного содержания **V** в исходной смеси **III** постепенно переходит в устойчивую двойную соль $KIn[Fe(CN)_6]$ с конгруэнтной растворимостью, образование которой заканчивается при МО **V : II** = 1. Состав двойной соли при наличии избытка **V** не изменяется. Н. П.

22206. Гликолятный комплекс трехвалентной сурьмы. Патра, Пани (Glycolate complex of trivalent antimony. Patra G., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 4, 217—218 (англ.)

При взаимодействии Sb_2O_3 с частично нейтрализованной гликолевой к-той в р-ре обазуется комплексный ион, конц-ия которого по мере роста pH сначала увеличивается, достигая максим. значения, а затем уменьшается. Авторы считают, что р-ция протекает по ур-нию: $SbO^+ + 2CH_2(OH)COO^- \rightleftarrows [H_2C(O—)COO—Sb — —OOC(—O)CH_2]^- + H_2O$. Константа равновесия р-ции $7{,}38 \cdot 10^6$. Н. К.

22207. Цитратные комплексы трехвалентного церия, их состав, строение и свойства. Бобтельский, Граус (Cerous citrate complexes, their composition, structure and behavior. Bobtelsky M., Graus B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1990—1993 (англ.)

Исследование проводилось гетерометрич. методом (РЖХим, 1955, 18554). Р-р $Ce(NO_3)_3$ титровался р-ром цитрата натрия Na_3Ci. Максимум оптич. плотности наблюдался при молярном отношении 1 [Ce] : 1[Ci]. При достижении соотношения 2[Ce] : 3[Ci] осадок растворялся с образованием $[Ce_2Ci_3]^{3-}$ (I). При дальнейшем добавлении Na_3Ci полученный комплекс переходил в растворимый $[CeCi_2]^{3-}$ (II), что согласуется с данными, полученными ранее (Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., Докл. АН СССР, 1947, 58, 1373). При добавлении р-ра $Ce(NO_3)_3$ к полученному комплексу выпадал осадок. Имеет ли осажденное в-во ф-лу $Ce[CeCi_2]$ или $Ce[Ce_2Ci_3]$, установить не удалось. В-во растворяется в NaOH с образованием $[CeCi']^{n-}_{n}$, где Ci′ = Ci минус H. Данные гетерометрич. метода были подтверждены данными кондуктометрич. титрования и измерением pH. Приведены структурные ф-лы образующихся в-в. Е. Т.

22208. О получении и некоторых физико-химических свойствах лютеофосфорномолибдата аммония. Никитина Е. А., Соколова О. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1285—1289

Установлено, что путем нейтр-ции лютеофосфорномолибденовой к-ты (I) р-ром NH_3 невозможно получить лютеофосфорномолибдат аммония (II) без примеси соли насыщ. к-ты. **II** получен при взаимодействии конц. р-ров **I** и NH_4Cl. Осадок **II** растворяется в спирте и выделяется в кристаллич. состоянии при встряхивании с эфиром. Изучена вязкость р-ров **II** и растворимость **II** при т-рах от 0° до начала разложения **II**. В этом температурном интервале твердой фазой являются гидратные формы, содержащие ∼ 25—27 молекул воды. Разложение насыщ. р-ров **II** начинается при 40°. Е. Н.

22209. Об амидах тяжелых металлов. VI. Имидо-диамид тория и его амфотерное поведение. Шмиц-Дюмон, Рабе (Über Schwermetallamide. VI. Thorium-imido-diamid und sein amphoteres Verhalten. Schmitz-Dumont O., Raabe F.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **277**, № 6, 297—314 (нем.)

Имидо-диамид тория $HNTh(NH_2)_2$ (I) получен медленным прибавлением р-ра KNH_2 (II) в жидком NH_3 (III) к р-ру $K_2Th(NO_3)_6$ (IV) при —10°; молярное отношение **II : IV** = 4. После взбалтывания в течение 0,5 часа и периодич. взбалтывания в течение 36 час. при 0° осадок **I** был отфильтрован, 15 раз промыт **III** и продут N_2 при 0°. Предположено промежуточное образование неустойчивого $Th(NH_2)_4$. **I** — рентгеноаморфное бесцветное пирофорное в-во, чрезвычайно чувствительное к влаге и мгновенно гидролизующееся с выделением $Th(OH)_4$. Предположено высокополимерное строение **I** с мостиками из NH_2 и NH. В токе азота **I** отщепляет NH_3, испытывая следующие превращения: $2I \xrightarrow{50^\circ} Th_2(NH)_3(NH_2)_2\ (V) \xrightarrow{100^\circ} 2Th(NH)_2 \xrightarrow{130^\circ} {}^2/_3 Th_3N_4$. Амфотерность **I** доказана р-циями р-ра **I** в **III** с аммонокислотой NH_4J (образуется $[Th(NH_3)_8]J_4$)) и образованием различных амидосолей при введении **IV** в р-ры аммонооснования **II** в **III**; при отношениях **II : IV**, равных 5,2, 6 и 7, и продувании полученных осадков N_2 при 0° выделены $(HN)_2ThNH_2K$ (**VI**), $HNTh(NH_2)_3K$ (**VII**) и $Th_2(NH)_3(NH_2)_4K_2$ (**VIII**). Авторы считают, что **VI—VIII** являются продуктами вторичных р-ций $Th(NH)_2$, **I** и **V** с избытком **II** и что **VII**, возможно, также является продуктом разложения неустойчивого при 0° $KTh(NH_2)_5$. Состав **VI—VIII** не изменяется при промывании **III**. Соединения **VI—VIII** — бесцветные аморфные, вероятно высокополимерные в-ва; они пирофорны и иногда взрывают на воздухе, но разложение их в воде или в разб. к-тах в отсутствие воздуха протекает без-

опасно. При действии р-ра NH_4J в **III** на **VII**, промывании осадка **III** и продувании продукта N_2 при комнатной т-ре вместо неустойчивого $Th(NH_2)_4$ образуется **V**. Амидосоли **VII** и **VIII** очень медленно отщепляют NH_3 в токе N_2 при 0°; при 25° обе соли превращаются в **VI** (промежуточное превращение **VII** в **VIII** не доказано). При 150° **VI** быстро превращается в относительно устойчивый $Th_2(NH)_5K_2$, разлагающийся при 270° при дальнейшем отщеплении NH_3 до коричнево-желтой рентгеноаморфной нитридосоли $K_3Th_3N_5$ (**IX**), взрывающей на воздухе и мгновенно гидролизующейся водой. При 290° **IX** начинает отщеплять K; при 420° в течение 9 час. р-ция $K_3Th_3N_5 \rightarrow 3ThN + 3K + N_2$ заканчивается; образующийся черный рентгеноаморфный ThN-пирофорен. Часть V см. Z. anorgan und allgem. Chem., 1949, 258, 307. И. Р.

22210. Об амидах тяжелых металлов. VII. Амид уранила. Шмиц-Дюмон, Фюхтенбуш, Шнейдерс (Über Schwermetallamide. VII. Uranilamid. Schmitz-Dumont O., Füchtenbusch Friedr., Schneiders Hans), Z. anorgan und allgem. Chem., 1954, **277**, № 6, 315—328 (нем.)

$UO_2(NO_3)_3K$ медленно растворяется в жидком NH_3 (**I**) при 0°; при испарении р-ра выделяется желтый $UO_2(NO_3)_3K \cdot 2NH_3$ (**II**), содержащий примеси KNO_3 и $UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2$ и быстро растворяющийся в **I**. Введение р-ра KNH_2 (**III**) в желтый р-р **II** (здесь и далее рассматриваются р-ры в **I**) вызвало выделение коричневого осадка $UO_2(NH_2)_2$ (**IV**); после периодич. взбалтывания при 0° в течение 24 час. **IV** отфильтрован, 30 раз промыт **I** и продут N_2 до прекращения отщепления NH_3. **IV** рентгеноаморфен и, вероятно, высокополимерен (роль мостиков играют NH_2-группы). **IV** устойчив к действию сухого O_2 при комнатной т-ре; во влажном воздухе и в воде гидролизуется до $(NH_4)_2U_2O_7$. Взвесь **IV** в **I** очень медленно реагирует с аммонокислотой NH_4J при 0°; р-ция $UO_2(NH_2)_2 + 2NH_4J \rightarrow UO_2(NH_3)_2J_2 + 2NH_3$ заканчивается за 4 дня. Введение р-ра **II** в избыток р-ра **III** приводит к образованию коричневого осадка, который после очистки методом, описанным для **IV**, имеет состав $UO_2(NH)_2K_2$ (**V**). Так как при действии **II** на неотделенный от р-ра продукт образуется **IV**, а присоединение NH_3 к **V** авторы считают невозможным, то они предполагают промежуточное образование $UO_2(NH_2)_4K_2$, превращающегося в **V** при отщеплении NH_3. Р-ция взвеси **V** с эквимолярным кол-вом р-ра **II** протекает очень медленно; при избытке **II** образуется красный р-р, содержащий $[H_2NUO_2(NH_3)_2]NO_3$, или, возможно, $[UO_2(NH_3)_2NH_2(NO_3)_2]K$. При очень медленной р-ции **V** с р-ром NH_4NO_3 образуется смесь **IV** и UO_2NH (**VI**). **V** пирофорен и рентгеноаморфен. При термич. разложении **IV** в автоклаве при 140° в течение 24—100 час. образуется **VI**; при 160° отношение N : U в остатке падает, при 180° остается кристаллич. UO_2 $(3UO_2NH \rightarrow 3UO_2 + N_2 + NH_3)$. Коричневый рентгеноаморфный **VI** не реагирует при 0° с р-ром NH_4J в **I**; водн. H_2SO_4 превращает его в UO_2SO_4. При термич. разложении **V** в токе N_2 или в вакууме при 120—125° наблюдается неполное отщепление NH_3, причина неполноты разложения не выяснена; при 140° р-ция $3UO_2(NH)_2K_2 \rightarrow (UO_2)_3N_4K_6$ (**VII**) $+ 2NH_3$ заканчивается. Темнокоричнево-красный рентгеноаморфный **VII** пирофорен; он легко разлагается разб. водн. H_2SO_4. Разложение **VII** по ур-нию $(UO_2)_3N_4K_6 \rightarrow 3UO_2 + 2N_2 + 6K$ начинается в вакууме при 170° и заканчивается при 380°. Сопоставлены хим. свойства и поведение **IV** в аммоносистеме и $UO_2(OH)_2$ в аквосистеме. И. Р.

22211. Об амфотерном поведении амида трехвалентного кобальта. Шмиц-Дюмон, Крон (Über das amphotere Verhalten des Kobalt (III)-amids. Schmitz-Dumont O., Kron Norbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 4, 180—185 (нем.)

$Co_2(NH_2)_3(NHK)_3$ (**I**) получен действием р-ра KNH_2 в жидком NH_3 на амид Co^{3+} при 0°. Образующийся сначала осадок в течение 20 час. растворялся, но в то же время выделялись фиолетовые кристаллы **I**, которые через 139 час. отфильтровывали и промывали жидким NH_3. Авторы приписывают **I** строение A. **I** обладает пирофорными свойствами, при действии CO_2 разлагается с выделением тепла, очень чувствителен к влаге, в воде медленно гидролизуется с выделением NH_3. При кипячении со щелочами **I** выделяет весь азот в виде NH_3. По растворимости в жидком NH_3 **I** приближается к KNO_3. Растворяясь при нагревании в разб. к-тах, **I** дает р-р розово-красного цвета. В токе азота 1 моль **I** отщепляет при 22° только 1 моль NH_3: $[Co_2(NH_2)_3(NHK)_3]_n \rightarrow [Co_2(NH_2)NH(NHK)_3]_n + nNH_3$. С повышением т-ры отщепление NH_3 продолжается до образования $[Co_2N_3K_3]_n$ (**II**) (см. реф. 22209), получающегося также в результате разложения **I** в вакууме при 76°. **II** представляет собой кристаллич. в-во серостального до черного цвета, обладающее пирофорными свойствами, растворяется при нагревании в разб. к-тах с выделением N_2. При кипячении в р-ре щелочи **II** отщепляет большую часть азота в виде NH_3. Аналогичное **I** соединение Cr(3+) получено путем расщепления $[Cr(NH_2)_4K]_n$ (образующегося при действии KNH_2 на амид $Cr^{(3+)}$ в жидком NH_3) по ур-нию $[Cr(NH_2)_4K]_n \rightarrow [Cr(NH_2)_2NHK]_n + nNH_3$. В отличие от **I**, оба соединения Cr(3+) аморфны. Приведены дебаеграммы **I** и **II**. Н. П.

$$\left[\begin{matrix} \diagdown \\ - \\ \diagup \end{matrix} Co \begin{matrix} \diagup HNK \diagdown \\ - NH_2 - \\ \diagdown HNK \diagup \end{matrix} Co \begin{matrix} \diagup HNK \diagdown \\ - NH_2 - \\ \diagdown NH_2 \diagup \end{matrix} \right]_n$$

A

22212. О новых соединениях фтора, содержащих ртуть. Мейвсен, Детцер (Über neue Quecksilber-haltige Fluor-Verbindungen. Meuwsen A., Dötzer R.), Angew. Chem., 1955, **67**, № 19—20, 616—617 (нем.)

Растворением свежеприготовленной пасты $HgF_2 \cdot 2H_2O$, содержащей избыток HF, в пиридине (Py) или р-цией р-ра $PyHHF_2$ с желтой HgO с последующим охлаждением р-ра получен $(PyH)_2HgF_4 \cdot 2H_2O$ (**I**), выход 50—70%. **I** бесцветен, слабо гигроскопичен, коричневеет на воздухе. Растворимость **I** в воде при 20° >300 *г* в 100 *см*^{3}. Р-ры **I** в метаноле и формамиде бесцветны; в высших спиртах **I** растворяется труднее, образуя коричневые р-ры. При перекристаллизации **I** из метанола или при р-ции HgO с метанольным р-ром $PyHHF_2$ образуются шелковистые иглы $(PyH)_2HgF_4$ (**II**), теряющие Py и коричневеющие на воздухе. Получены также $(RH)_2HgF_4HF \cdot H_2O$, где R — пиколин или хинолин, и $(R'H)_2HgF_4$, где R′ — пиколин или 2,6-лутидин. Твердый **II** экзотермически реагирует с неорганич. хлорангидридами уже при комнатной т-ре. Из **II** и избытка C_6H_5COCl количественно образуются C_6H_5COF (т. кип. 161—163°) и $(PyH)_2HgCl_4$. Аммиак вытесняет из **II** пиридин; образуется твердый $(NH_4)_2HgF_4 \cdot 2NH_3$ (**III**), превращающийся при действии холодной воды в $Hg_2NF \cdot 2H_2O$. При 100—110° и 1—2 *мм* рт. ст. происходит распад **III** на $(H_2NHg)F$ и $3NH_4F$. Из HgO, H_2SiF_6 и Py образуется труднорастворимый $Hg(Py)_2SiF_6 \cdot 2H_2O$, теряющий воду при 110° и 3 *мм* рт. ст. Получены кристаллич. и растворимые в воде $(PyH)BF_4$ и $Hg(Py)_n(BF_4)_2$, где $n = 2{,}3$ или 4. И. Р.

22213. Гидроксофтороферриаты. Часть I. Гидроксофтороферриаты Na, K, Ni, Zn, и Cd. Митра (Hydroxyfluoferriates. Part I. Hydroxyfluoferriates of Na, K, Ni, Zn and Cd. Mitra Grihapati), J. Indian Chem., Soc., 1955, **32**, № 2, 92—94 (англ.)

Для получения Na_3FeF_5OH (I) свежеосажденная $Fe(OH)_3$ (II) почти полностью растворялась в миним. кол-ве HF; к отфильтрованному р-ру при непрерывном перемешивании прибавлялся р-р NaF в молярном отношении 1 : 3. После нагревания на водяной бане в течение 15 мин. осадок I отфильтровывался, промывался 60%-ным спиртом и сушился в вакууме над H_2SO_4. I умеренно растворим в воде и не может быть перекристаллизован; насыщ. р-р I мутнеет при введении нескольких капель разб. HF вследствие образования менее растворимого фтороферриата. Рентгенограммы последнего и I указывают, что замена OH на F не изменяет заметно решетки. Для получения Na_2FeF_4OH (III) смесь II и Na_2CO_3 (в отношении 1 : 2) и разб. HF нагревалась в Pt-чашке на водяной бане; прибавление HF продолжалось 2 часа и было прекращено после помутнения р-ра и появления белых кристаллов; примесь II удалялась тщательным взбалтыванием с холодной водой и сливанием взвеси II. Тем же способом получен $K_2FeF_4OH \cdot {}^1/_2H_2O$ (IV). III и IV более растворимы, чем соответствующие пентафтороферриаты; они не могут быть перекристаллизованы. Эквимолярная смесь ZnF_2 и II в присутствии воды обрабатывалась разб. HF при нагревании в Pt-чашке до почти полного растворения II; при охлаждении фильтрата в течение нескольких часов выделились бесцветные кристаллы $ZnFeF_4OH \cdot 7H_2O$ (V), промывавшиеся 60%-ным спиртом и высушивавшиеся на воздухе. V слегка расплывается, при 80° теряет 1 молекулу H_2O. Высаливание того же фильтрата спиртом при комнатной т-ре дает бесцветные кристаллы $ZnFeF_4OH \cdot 6H_2O$ (VI), начинающие терять H_2O выше 100°, последние следы воды удаляются с трудом. Светлозеленый расплывающийся $NiFeF_4OH \cdot 7H_2O$ (VII), $CdFeF_4OH \cdot 7H_2O$ (VIII) и $NiFeF_4OH \cdot 6H_2O$ (IX) получены аналогичными методами. VIII кристаллизуется уже при комнатной т-ре. IX теряет воду выше 100°. VIII хорошо растворим в воде, заметно расплывается, теряет 1 молекулу H_2O около 70° и почти полностью обезвоживается (повидимому, с разложением) при 140°. Попытки получения гидроксофторокомплексов Fe(2+) не привели к успеху. И. Р.

22214. Цитратные соединения марганца. Сообщение I. Шнаревич (Цитратні сполуки марганцю (Повідомлення перше). Шнаревич А. І.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 91—96 (укр.; рез. русс.)

Для получения цитратного комплекса Mn р-р 18,6 *г* $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и 25 *г* цитрата K упаривался до кристаллизации K_2SO_4, после отделения твердой фазы к р-ру прибавлялся равный объем спирта. Выделившаяся вязкая масса сушилась при комнатной т-ре. Анализ полученного продукта показал отношение цитрат : Mn, близкое к 1 : 1. Приведена предполагаемая ф-ла комплекса. А. Б.

22215. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. Сообщение III. Хлоропроизводные. Аблов А. В., Самусь М. М., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 30, 86—91

Целью работы является получение сложных комплексных солей типа $[CoA_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]$ (I) с целью выявления новых случаев координационной полимерии (Dm — 1-валентный остаток диметилглиоксима, A — аммиак, анилин или его производные). Подобно аналогичным бромидам (Сообщение II, РЖХим, 1956, 15827), хлориды типа I готовят действием спирт. р-ра $H[Co(Dm)_2Cl_2]$ (II) на водн. р-р $[CoA_2(Dm)_2]Cl$ (III) в миним. кол-ве воды. После сливания горячих р-ров II и III выделяются коричневые кристаллы I, как правило, трудно растворимые в воде. Мол. электропроводность (μ) $[Co(NH_3)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2] \cdot 3{,}5H_2O$ при 25° и разведении 2000 *л/моль* составляет 120,5 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Повышенное значение μ этой соли, по сравнению с величиной μ аналогичных бинарных электролитов, авторы объясняют гидратацией аниона $[Co(Dm)_2Cl_2]^-$. Некоторые соли типа I являются координационными полимерами неэлектролитов $[CoA(Dm)_2Cl]$. Таким образом связаны: $[Co(o\text{-}H_2NC_6H_4CH_3)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]$ (коричнево-красные шестиугольные призмы) и $[Co(o\text{-}H_2NC_6H_4CH_3)(Dm)_2Cl]$ (длинные палочки); $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4OCH_3)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]$ (красновато-коричневые кристаллы, сравнительно легко растворимые в воде) и $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4OCH_3)(Dm)_2Cl]$; $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4NO_2)_2(Dm)_2][Co(Dm_2)Cl_2] \cdot 4H_2O$ (микроскопич. желтые четырехугольные пластинки) и $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4NO_2)(Dm)_2Cl] \cdot 2H_2O$ (коричневые кристаллы); $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4Cl)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]$ (IV) (желтые четырехугольные пластинки) и $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4Cl)(Dm)_2Cl]$ (V). IV является также димером двух изомеров V, в которых заместитель в бензольном ядре находится соответственно в *о*- и *м*-положениях. Помимо вышеуказанных сложных солей получены трудно растворимый в воде и органич. р-рителях крупнокристаллич. $[Co(H_2NC_6H_5)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]2{,}5H_2O$, трудно растворимые $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4CH_3)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]$, $[Co(м\text{-}H_2NC_6H_4NO_2)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2] \cdot 1{,}5H_2O$ и $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4J)_2(Dm)_2][Co(Dm)_2Cl_2]$. Кроме того, по способу Л. А. Чугаева (Ber. dtsch. chem. Ges., 1906, **39**, 2692) получены простые соли-электролиты: $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4OCH_3)_2(Dm)_2]Cl$ (VI) (под микроскопом кристаллы имеют вид коричневых четырехугольных призм), желто-коричневый мелкокристаллич. порошок $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4J)_2(Dm)_2]Cl$ и $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4NO_2)_2(Dm)_2]Cl$, коричнево-желтые кристаллы которого видны под микроскопом. Методом Л. А. Чугаева для комплексов-неэлектролитов (Ber. dtsch. chem. Ges., 1907, **40**, 3498) выделены темнокоричневые тонкие призмы $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4OCH_3)(Dm)_2Cl]$ и коричневый мелкокристаллич. $[Co(n\text{-}H_2NC_6H_4J)(Dm)_2Cl] \cdot H_2O$. VI и $[Co(o\text{-}H_2NC_6H_4OCH_3)_2(Dm)_2]Cl$ являются изомерами, зависящими от положения заместителей в бензольном ядре. Н. П.

22216. Получение комплексов платины (2+), содержащих мостики из галогенов. Чатт, Венанци (The preparation of halogenbridged complexes of platinum (II). Chatt J., Venanzi L. M.), J. Chem. Soc., 1955, Aug. 2787—2793 (англ.)

Для получения 2-ядерных комплексов $PtCl_2$ с незаряженными аддендами A строения I применены следующие методы.

```
A↘        ╱Cl↘        ╱Cl
    Pt            Pt
Cl╱    ↖Cl╱         ↖A      I
```

1. Р-ция тонкоизмельченного $PtCl_2$ с расплавленным *цис*- или *транс*-A_2PtCl_2 (Chatt J., J. Chem. Soc., 1951, 652) и экстрагирование размельченного сплава кипящим ацетоном или $CHCl_3$. При попытках получения комплексов с A = R_3Sb, R_2Se, R_2Te, амин (R = алкил), образуются черные продукты разложения. Получены (в скобках т-ры плавления в °C) соединения с PEt_3 (223—224), PPr_3 (182—183), PBu_3 (143—144), PAm_3 (121—122), $PHex_3$ (120—120,5), $PPhBu_2$ (167—171; разл.), $AsEt_3$ (208—209; разл.) $AsPr_3$ (194—197; разл.), $AsBu_3$ (126—127), Et_2S (213—230; разл.), Pr_2S (194—197, разл.), Bu_2S (188—198; разл.), Pr_2Se (76,5—77; разл.), Pr_2Te 120—131; разл.), где Ph, Me, Et, Bu, Am, Hex и Oct обозначают соответственно радикалы фенил, метил, этил, *н*-пропил, *н*-бутил, *н*-амил, *н*-гексил и *н*-октил. Аналогичным методом могут быть получены и бромокомплексы, напр. $[(Bu_2S)_2PtBr_2]$. 2. Р-ция *цис*-A_2PtCl_2 с Na_2PtCl_4 в р-ре в абс. спирте: $A_2PtCl_2 + Na_2PtCl_4 \rightarrow A_2Pt_2Cl_4 + 2NaCl$. Р-ция с участием комплексов R_2S заканчивается за 40 час. при 80°; р-ции комплексов R_2Te — за 16 час. при 20°. Получены комплексы с Et_2S, Oct_2S (148—166°; разл.),

Et_2Te (142°; разл.), Pr_2Te. Если *цис*-A_2PtCl_2 трудно доступен, то можно перевести водн. р-р *транс*-A_2PtCl_2 в сульфат (действием Ag_2SO_4) и действовать на последний водн. взвесью K_2PtCl_4; так получены комплексы с Pr_2S, Et_2Se (146—147°; разл.), Pr_2Se. 3. Термич. разложение комплексов с олефинами ($Ol=C_2H_4$ или C_3H_6): $2[OlAPtCl_2] \rightarrow A_2Pt_2Cl_4 + 2Ol$. Согласно авторам, это лучший метод для получения нерастворимых комплексов низших членов гомологич. рядов и единственный метод получения комплексов с R_3Sb или аминами. Если *транс*-влияние A умеренно или велико, то *транс*-[Ol A-$PtCl_2$] разлагается при комнатной или несколько повышенной т-ре, и достаточно смешать р-р $[Ol_2Pt_2Cl_4]$ в CH_2Cl_2 с теоретич. кол-вом A при —75° и оставить смесь нагреваться; если A содержит P, As или Sb, то разложение заканчивается при комнатной т-ре или ниже; соединения S требуют нагревания до 50—70°. Так получены соединения с PMe_3 (217—220°; разл.), PPr_3, $SbMe_3$ (150—170°; разл.), $SbEt_3$ (130—135°; разл.), $SbPr_3$ (133—134°; разл.), Me_2S (200—220°; разл.). Для получения комплексов с аминами (Amin) осторожно нейтрализуют р-ром NaOH содержащий Amin HCl р-р $K[OlPtCl_3]$ в 3%-ной HCl и полученный *транс*-[Ol Amin $PtCl_2$] оставляют самопроизвольно разлагаться в р-рителе, в котором $[Amin_2Pt_2Cl_4]$ не растворим. Этим методом получены комплексы с пиперидином (182—192°; разл.); 4-*н*-пентилпиридином (121—122°), 4-*н*-нонилпиридином (132—133,5°), *n*-толуидином (180—190°; разл.), а также ряд одноядерных комплексов $PtCl_2$ с C_2H_4 и аминами: *транс*-$[C_2H_4R'\ PtCl_2]$, где R′ = пиперидин (т. разл. 100—105°), 4-*н*-пентилпиридин (желтые иглы, т. пл. 82,5—83,5°), 4-*н*-нонилпиридин (желтые иглы, т. пл. 73—73,5°), *n*-толуидин и *цис*-формы таких комплексов с 4-*н*-пентилпиридином (серебристо-белые пластинки, т. пл. 142—143°) и с *n*-толуидином (бледножелтые иглы, т. пл. 270—280°; лучше растворима в неполярных р-рителях, чем *транс*-форма); конфигурация этих в-в доказана тиомочевиновой р-цией Курнакова. Двуядерные комплексы аминов (кроме *n*-толуидина) и фосфинов желто-оранжевые, арсинов — оранжевые, стибинов и *n*-толуидина — красновато-оранжевые, сульфидов — яркожелтые (с Me_2S — горчично-желтые), селенидов и теллуридов — коричневато-желтые. Комплексы PR_3, AsR_3 и SbR_3 хорошо кристаллизуются, растворимы в C_6H_6, ацетоне и $CHCl_3$. Растворимость их быстро возрастает при переходе от малорастворимого метильного производного к пропильному; влияние перехода к следующим гомологам выражено слабее. Растворимость возрастает от комплексов PR_3 к комплексам SbR_3; в том же направлении уменьшается устойчивость. Устойчивость комплексов SbR_3 падает при удлинении цепи R. Комплексы аминов промежуточны по свойствам между комплексами AsR_3 и SbR_3. Комплексы Me_2S и Et_2S практически не растворимы во всех испытанных р-рителях, но комплекс Pr_2S несколько растворим в кипящих $CHCl_3$ или $CH_3COC_2H_5$; удлинение цепи R повышает растворимость. Комплексы R_2Te и, особенно, R_2Se растворимы лучше. Устойчивость комплексов падает в ряду $PR_3 \sim R_2S > AsR_3 >$ амины $> R_2Te > SbR_3 > R_2Se$; возможно, что комплексы триалкиламинов были бы наименее устойчивыми. Результаты определения электропроводности всех комплексов в $C_6H_5NO_2$ подтвердили их ковалентный характер. Димерность их подтверждена эбуллиоскопически в C_6H_6. И. Р.

22217. Константы устойчивости некоторых комплексов галогенидов Pt(2+). Леден, Чатт (The stability constants of some platinous halide compexes. Leden Ido, Chatt J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2936—2943 (англ.)

В соответствии с установленным ранее (Черняев, Гельман, Докл. АН СССР, 1936, **4**, 181) значительным *транс*-влиянием этилена в комплексах Pt(2+) найдено, что равновесия $[RCl]^- + A \rightleftarrows [RA] + Cl^-$, где $R = C_2H_4PtCl_2$, а A — аддеид (H_2O, Br^-, J^- или NH_3), устанавливаются в 0,2 н. $HClO_4$ при 25° в течение 2 мин.; A входит в комплекс в *транс*-положении к C_2H_4. В 10^{-3} *M* $[RCl]^-$ отщепление одного Cl^- оказывается практически полным; образующийся $[RH_2O]$ является слабой к-той. Из колориметрически определенного в 0,04 *M* K[RCl] значения pH ~3,5 вычислено, что константа кислотной диссоциации $[RH_2O] \approx 10^{-5}$. Самовосстановление K[RCl] до металла в щел. или нейтр. р-рах приписано неустойчивости иона $[ROH]^-$. Потенциометрически, с использованием хингидронного и галогеносеребряных электродов, определены константы равновесия в 0,2 н. $HClO_4$ при 25°: $K_{aq} = [RH_2O] \cdot [Cl^-]/[RCl^-] = (3{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$. Для $A = Br^-$, J^-, F^- и NH_3 значения $K_A = [RA^-][Cl^-]/[A^-][RCl^-]$ равны $3{,}4 \pm 0{,}3$; 120 ± 20; $< 0{,}03$ и $\sim 10^5$. Величины констант K_s, соответствующие р-циям $[RH_2O] + A \rightleftarrows [RA] + H_2O$, для $A = F^-$, Cl^-, Br^-, J^- и NH_3 равны < 10; $3{,}3 \cdot 10^2$; $1{,}1 \cdot 10^3$; $4 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^7$. Р-ция $[RCl]^-$ с ионом SCN^- осложняется образованием желтого осадка состава, близкого к $(C_2H_4)_2Cl_2(SCN)_{10}Pt_6$, представляющего собой, по мнению авторов, многоядерный комплекс с SCN-мостиками. Приближенные миним. значения K_{SCN} и K_s 120 и $4 \cdot 10^4$. Для термодинамич. устойчивости галогенидных комплексов металлов, образующих лабильные комплексы, в водн. р-рах обычен порядок $F \gg Cl > Br > J$; однако для комплексов Cu(1+), Ag(1+), Cd и Hg(2+) рядом авторов был отмечен обратный порядок устойчивости. Авторы полагают, что это может быть объяснено возможностью образования донорных π-связей за счет незаполненных *d*-уровней Cl, Br и J, и проводят аналогию с установленным ранее возрастанием устойчивости комплексов тех же металлов при замещении эфиров на тиоэфиры и триалкиламинов на триалкилфосфины (Chatt, Wilkins, J. Chem. Soc., 1952, 4300). По мнению авторов, такое поведение характерно для комплексов Cu(1+), Pd(2+), Ag(1+), Pt(2+), Au и Hg(2+). Предварительные опыты показали, что замещение C_2H_4 на NH_3 не вызывает существенного смещения положения равновесия в галогенидных комплексах платины. И. Р.

22218. Внутрикомплексная соль двухвалентной платины с β-аминопропионовой кислотой. Волштейн Л. М., Могилевкина М. Ф., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 3, 418—421

Взаимодействие $K_2[PtCl_4]$ с избытком β-аланина $NH_2CH_2CH_2CO_2H$ (βH) на водяной бане в присутствии щелочи приводит к почти бесцветному р-ру. Добавление конц. HCl и 10-минутное кипячение приводит к пожелтению р-ра. После охлаждения выпадают желтые кристаллы к-ты $[Pt(\beta H)_2Cl_2]$ (**I**). При действии щелочи на **I** происходит замыкание шестичленных циклов и образуется белый кристаллич. осадок прочной внутрикомплексной соли $[Pt\beta_2]$ (**II**). Молекулярная электропроводность 10^{-3} *M* р-ра **II** при 25° равна 0,1 $ом^{-1}см^2$. При кипячении **II** с конц. HCl происходит размыкание циклов и вновь образуется **I**. При нагревании **I** с конц. NH_3 выделено соединение $[Pt\beta'_2(NH_3)_2]$ (**III**), где β′ — радикал $NH_2CH_2CH_2CO_2^-$, не замкнувший цикла. При действии разб. HCl **III** легко превращается в $[Pt(\beta H)_2(NH_3)_2]Cl_2$ (**IV**). При продолжительном кипячении **IV** с конц. HCl образуется *транс*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, что доказывает *транс*-конфигурацию **I** и **II**. При действии тиомочевины (Thio) на **I** выделено белое дитиопроизводное $[Pt(\beta H)_2(Thio)_2]Cl_2$ (**V**), что подтверждает *транс*-конфигурацию **I** и **II**. Действие щелочи на **V** приводит к неэлектролиту состава

$[Pt\beta_2'(Thio)_2]$, молекулярная электропроводность $5\cdot10^{-4}M$ р-ра которого равна 2,6 $ом^{-1}см^2$. Л. В.

22219. Некоторые реакции циклопропана в сопоставлении с реакциями низших олефинов. Часть II. Некоторые комплексы двухвалентной платины с циклопропаном. Т и п п е р (Some reactions of cyclopropane, and a comparison with the lower olefins. Part II. Some platinous-cyclopropane complexes. T i p p e r C. F. H.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2045—2046 (англ.)

В результате пропускания C_3H_6 через р-р 1 *г* $PtCl_2$ в 15—20 *мл* уксусного ангидрида в течение 2 час. выпадает коричневый осадок (I), дающий р-ции, характерные для комплекса C_3H_6 с Pt (2+). Высушенный в вакууме I быстро поглощает из воздуха ~4 вес.% воды, после чего поглощение прекращается. I очень мало растворим в воде; суспензии I имеют кислую р-цию. Кипячение с водой ведет к быстрому выделению Pt. При добавлении холодного р-ра KCN быстро выделяется C_3H_6. На этом основании автор заключает, что трехчленное кольцо не разрушается при комплексообразовании C_3H_6 с Pt. I растворим с выделением газа в нагретом до ~60° пиридине или стироле, растворим в хинолине, медленно растворим в 10 н. HCl. В спирте I растворим умеренно, в эфире, ацетоне, $CHCl_3$ и CCl_4— плохо. После отделения от органич. р-рителя образуется продукт с эмпирич. ф-лой $PtCl_2\cdot C_3H_6$, разлагающийся при т-ре > 100°. По аналогии с комплексами олефинов автор приписывает этому продукту ф-лу $(PtCl_2\cdot C_3H_6)_2$. Автор считает, что I является смесью $(PtCl_2\cdot C_3H_6)_2$ с $HPtCl_3\cdot C_3H_6\cdot H_2O$. В результате конденсации на I пиридина образуется белое в-во состава $(C_5H_5N)_2$-$PtCl_2\cdot C_3H_6$ (II), растворимое в избытке пиридина, в теплой 10 н. HCl и разлагающееся в кипящей воде с выделением Pt. При действии на II нагретого (30—40°) р-ра KCN медленно отщепляется C_3H_6. При действии на II теплого пиридина, стирола или р-ра $NaNO_2$ выделения газа не наблюдается. Часть I см. РЖХим, 1956, 9368. Н. П.

22220. О карбонилах металлов. 68. Реакция гексакарбонила хрома с основаниями. 69. Трикарбонилтриаммин хрома и его производные. Х и б е р, А б е к, П л а т ц е р (Über Metallcarbonyle. 68. Die Basenreaction des Chromhexacarbonyls. 69. Über Tricarbonyl-triammin-Chrom und seine Derivate. H i e b e r W., A b e c k W., P l a t z e r H. K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 5—6, 241—263 (нем.)

Сообщение 68. В отличие от $Fe(CO)_5$ и $[Co(CO)_4]_2$ гексакарбонил хрома (I), вследствие крайней гидрофобности не реагирует с водн. р-рами щелочей; I не реагирует с р-ром алкоголята в абс. спирте даже при 100°. Р-ции I с р-рами KOH в 96%-ном C_2H_5OH или 99%-ном CH_3OH начинаются выше 50° и заканчиваются при 90—100° в течение 30—40 мин. Первоначально образуется лабильный $[Cr(CO)_5H]^-$ по р-ции: $Cr(CO)_6 + 3OH^- \rightarrow [Cr(CO)_5H]^- + CO_3^{2-} + H_2O$ и $Cr(CO)_6 + ROH + K^+ + 2OH^- \rightarrow [Cr(CO)_5H]^- + CO_3R^- + K^+ + H_2O$; (1) ($R = CH_3, C_2H_5$). В щел. среде вслед за р-цией (1) немедленно протекает р-ция $[Cr(CO)_5H]^- \rightarrow [Cr(CO)_5]^- + 1/2H_2$, а при т-рах > 65° в CH_3OH или 90° в C_2H_5OH— и р-ция $[Cr(CO)_5]^- + H_2O \rightarrow [Cr(CO)_5] + OH^- + 1/2H_2$. Имеются указания на параллельное р-ции (1) образование $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ и $[Cr_2(CO)_{10}H_2]$; при подкислении р-ра медленно протекает р-ция $3[Cr_2(CO)_{10}H_2] + 2H^+ \rightarrow 5Cr(CO)_6 + Cr^{2+} + 4H_2$. Выпадающий при р-циях осадок является смесью $KRCO_3$ и извлекаемого жидким NH_3 желтого $K[Cr(CO)_3(H_2O)_2OH]$ (II), образующегося при р-ции $[Cr(CO)_5] + 3OH^- + 2H_2O \rightarrow [Cr^0(CO)_3(H_2O)_2OH]^- + 2HCOO^-$. II медленно растворяется в воде, образуя красный р-р $[Cr(CO)_3(H_2O)_3]$ (III); в р-ре существует равновесие $II + H_2O \rightleftarrows III + KOH$. В спиртах и органич. р-рителях II не растворяется. Устойчивый в атмосфере сухого азота II быстро разлагается во влажном воздухе, отщепляя CO. При действии к-т на р-р II выделяются I и Cr^{2+}. Литературные данные (Rhomberg M. G., Owen B. B., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5904) об образовании летучего $Cr(CO)_5H_2$ не подтверждены.

Сообщение 69. Хотя II не реагирует с жидким NH_3 ниже — 33°, р-р его в воде превращается действием NH_3 в желтые диамагнитные кристаллы $[Cr(CO)_3(NH_3)_3]$ (IV), устойчивые в отсутствие воздуха. На воздухе IV превращается в смесь $Cr(CO)_6$ и $Cr(OH)_3$.. IV растворим в воде, ацетоне, жидком NH_3, менее растворим в спирте, слабо растворим в C_6H_6 и толуоле, не растворим в петр. эфире. В жидком NH_3 IV является неэлектролитом, электропроводность водн. р-ра IV связана с акватизацией. Образующиеся р-ры выделяют осадки с *о*-фенантролиновыми (Phen) комплексами Ni^{2+} или Fe^{2+}. При действии разб. к-т на IV протекают р-ции: $2[Cr(CO)_3(NH_3)_3] + 8H^+ \rightarrow Cr(CO)_6 + Cr^{2+} + H_2 + 6NH_4^+$ и $[Cr(CO)_3(NH_3)_3] + 5H^+ \rightarrow Cr^{2+} + H_2 + 3CO + 3NH_4^+$. В вакууме при т-ре > 80—90° IV образует пирофорный Cr, отщепляя NH_3 и CO; при нагревании в закрытом сосуде образуется и $Cr(CO)_6$. При нагревании на водяной бане в запаянной трубке смеси IV с избытком C_5H_5N количественно образуются кирпично-красные кристаллы $[Cr(CO)_3Py_3]$. Взвесь IV в C_6H_6 или CH_3OH реагирует при 40—50° с гидратом Phen, выделяя CO и образуя смесь карбонилов хрома, содержащих NH_3 и Phen; из смеси выделены красный $Cr(CO)_4$ Phen (V), являющийся неэлектролитом в ацетоне, и черный $Cr_2(CO)_5$ $Phen_3$, образующий темнокрасные р-ры в CH_3OH и C_2H_5OH, менее растворимый в ацетоне, очень мало растворимый в C_6H_6 и не растворимый в петр. эфире. Выпаренная в вакууме смесь продуктов р-ции $Cr(CO)_6$ с спирт. KOH образует с NH_3 или разб. р-ром NH_4Cl неоднородное желтое кристаллич. в-во состава $Cr(CO)_{6-x}(NH_3)_x$, где $2 < x < 3$. Из него выделен $Cr(CO)_4(NH_3)_2$, количественно превращающийся при действии Phen в V. С р-рами изонитрилов CNR (R — метил, фенил или *n*-анизил) IV количественно реагирует, образуя $Cr(CO)_3(CNR)_3$, устойчивые на воздухе и не выделяющие CO при действии иода и Py. Эти в-ва не растворимы в воде, мало растворимы в спиртах, хорошо растворимы в индифферентных органич. р-рителях; они разлагаются выше 150°. Из р-ров IV и KCN в жидком NH_3 выделен бледножелтый $[Cr(CO)_3(CN)_3]K_3\cdot 2NH_3$, не растворимый в органич. р-рителях и энергично разлагаемый водою. Действием трифенилфосфина на р-р IV в абс. спирте выделена светложелтая смесь $Cr(CO)_3(NH_3)_{3-x}(PR_3)_x$, где $R = C_6H_5$. Авторы считают, что все известные производные $Cr(CO)_6$ являются «истинными продуктами замещения», т. е. продуктами замещения, образующимися без изменения типа связи. Часть 67, см. РЖХим, 1955, 54890. И. Р.

22221. Протонно-акцепторные внутрикомплексные соединения тяжелых металлов с α-дикетондитиосемикарбазонами (тиазонами). IV. Исследование строения. Комплексы аналогов тиазонов. Б е р, Ш л е й т ц е р (Über emprotide Schwermetall-Innerkomplexe der α-Diketondi-thiosemicarbazone (Thiazone). IV. Untersuchungen zur Konstitution. Komplexe von Thiazon-Analogen. B ä h r G., S c h l e i t z e r G e r h a r d), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 4, 161—179 (нем.)

Для доказательства правильности предположенного ранее (Bähr G., Z. anorgan und allgem. Chem., 1952, **268**, 353; РЖХим, 1955, 31444; часть III, РЖХим, 1955, 42798) строения комплексов тиазонов с Cu (2+),

Ni (2+), Pt (2+) и Pd (2+) изучена возможность получения комплексов Cu (2+) и Ni (2+) с продуктами замещения диметилтиазона (I) $NH_2C(S) — R — C(S)NH_2$, где R = NH — N = $C(CH_3)$ = N — NH. Соединения $C_6H_5—C(S) — R — C(S) — C_6H_5$ (II) и $CH_3S — C(S) — —R — C(S) — SCH_3$ (III) образуют комплексы типа *A* с Cu (2+) и Ni (2+), сохраняющие протофильные свойства, выраженные у комплексов II сильнее, а у комплексов III значительно слабее, чем у комплексов I. Для образующихся при этом сверхкомплексных соединений авторы принимают структуру типа *B*, в которой, по сравнению со структурой *Б*, уточнены положения присоединенных атомов Н. Комплексы II и III типа *A* растворяются в большинстве органич. р-рителей, образуя мономерные р-ры. $NH_2(SCH_3)C=R_3=C(SCH_3)$-$NH_2$ (IV), $C_6H_5(SCH_3)C = R_3 = C(SCH_3)C_6H_5$ и $(SCH_3)_2C = R_3 = C(SCH_3)_2$, где R_3 = N — N=C (CH_3)— —$C(CH_3)$ = N — N не растворяются в щелочи и не образуют внутрикомплексных соединений. Авторы заключают, что амидогруппы I не принимают участия в образовании внутрикомплексных соединений и присоединении протона; связь с группой — CH_3 исключает участие атомов S в образовании внутрикомплексных соединений. II получен конденсацией диацетила и тиобензгидразида; он образует белые ромбич. кристаллы, растворимые в большинстве органич. р-рителей и в щелочи, или, лучше, для преодоления влияния гидрофобности фенильных групп, в смеси щелочи и спирта; щел. р-ры II окрашены в желтый цвет. Т-ра разложения II 176—177°. Интенсивно коричневый комплекс Cu с II (V) и оливково-зеленый комплекс Ni с II растворимы в спиртах, бензоле, хлороформе, ацетоне, пиридине; р-ры в бензоле мономерны, H_2S не осаждает сульфидов из спирт. р-ров. Выше 200° эти комплексы плавятся с разложением. Поглощение света р-ром V в пиридине изменяется в течение первых часов, вследствие р-ции с р-рителем. С конц. H_2SO_4 V образует зеленый р-р бисульфата, выделяющий при постепенном разбавлении фиолетовые иглы сульфата V (VI), разлагающиеся щелочью с образованием V. VI растворим в изобутаноле и хлороформе, но не растворим в эфире, бензоле и высших спиртах; свойства перхлората V аналогичны. IV получен конденсацией диацетила и иодистоводородного S-метилтиосемикарбазида в щел. спирт. р-ре; т. пл. 164—166°. Описаны комплексы Cu(2+), Ni(2+) и Zn с бензил-монотиобензилгидразоном $C_6H_5C(S)$ = =N — N =$C(C_6H_5)$ — $C(C_6H_5)$ = O (желтые палочки; т. пл. 122—123°); состав комплексов: $C_{42}H_{30}O_2N_4S_2M$. Протофильный характер комплексов выражен слабо; несмотря на наличие признаков присоединения к-т, сверхкомплексные соединения не были изолированы.

И. Р.

22222. **Магнетохимические исследования сорбционных процессов. 9. Магнетохимическое доказательство существования хлорграфита.** **Юца, Шмидт, Шмеккенбехер, Йёнк** (Magnetochemischer Nachweis von Chlorgraphit. 9. Mitteilung über «Magnetochemische Untersuchungen von Sorptionsvorgängen». Juza Robert, Schmidt Paul, Schmeckenbecher Arnold, Jönck Peter), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 5, 124 (нем.)

Ранее было показано, что аномально высокий диамагнетизм графита снижается до нормального для диамагнитных в-в при образовании бромграфита (Juza R. и др., Z. anorgan und allgem. Chem., 1949, **258**, 105). В настоящей работе установлено, что при действии на графит жидкого хлора (—78°) в течение 150 дней уд. восприимчивость препарата снижается до $—0{,}5\cdot10^{-6}$. Это уменьшение восприимчивости, по мнению авторов, является доказательством существования хлорграфита. Скорость уменьшения восприимчивости зависит от величины зерен графита. При образовании хлорграфита внешний вид графита не изменяется.

Н. К.

22223. **Комплексоны. XXVI. О тенденции N-замещенных иминодиуксусных кислот к координированию.** **Шварценбах, Андерегг, Шнейдер, Зенн** (Komplexone XXVI. Über die Koordinationstendenz von N-substituierten Iminodiessigsäuren. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W., Senn H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1147—1170 (нем.; рез. англ.)

Целью работы является изучение устойчивости комплексов металлов с замещ. иминодиуксусными к-тами $R — N(CH_2COOH)_2$, где R = CH_3 — (I), $CH_3 — C(CH_3)_2— — CH_2 — CH_2$ — (II), C_6H_5 — (III), HO — $CH_2 — CH_2$ — — (IV), $CH_3O — CH_2 — CH_2$ — (V), HS — $CH_2 — CH_2$ — — (VI), $CH_3S — CH_2 — CH_2$ — (VII), $NH_2 — CH_2 — CH_2$— — (VIII), $^{-}OOC — CH_2$ — (IX), O = $(H_2N)C — CH_2$ — (X), N ≡ C — CH_2 — (XI), $(CH_3)_3\overset{+}{N}—CH_2 — CH_2$ — (XII) и $C_2H_5 — O — C(O)—NH—CH_2 — CH_2$— (XIII). Описан синтез II и IV—XIII, приведены значения констант кислотной диссоциации I—XIII и значения констант устойчивости (*K*) комплексов I—XIII с Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и Hg^{2+}. Большинство перечисленных ионов образует с I—XIII комплексы типа MZ, где Z — анионы I—XIII, отщепившие все свои протоны. С некоторыми ионами металлов VI и VIII образуют, кроме того, комплексы MHZ. Все исследованные металлы, кроме щел.-зем., образуют со многими аддендами комплексы типа MZ_2. Кроме того, в некоторых случаях имеет место образование комплексов типов MZOH, $MZ(OH)_2$ и MZ_2OH. Большинство заместителей имеет донорные атомы в таком положении, которое благоприятствует образованию третьего внутрикомплексного цикла при соединении иона металла с анионом иминодиуксусной к-ты (ф-ла *A*). Сопоставляя величины разности *K* комплексов MZ и MZ_2 и учитывая влияние заместителей на устойчивость MZ, авторы приходят к заключению, что атомы O, S и N алифатически связанных групп —OH, CH_3O—, HS —, CH_3S—, ^{-}S—, NH_2—, ^{-}OOC—, $H_2N—CO$ — вступают в координационную связь с металлами. Благодаря этому устойчивость комплексов значительно увеличивается. Если заместитель не образует координационной связи с металлом, то значения lg *K* комплексов с металлами и с протонами связаны между собой линейной зависимостью. Эксперим. точки для I, II и III, не содержащих координируемых заместителей, укладываются на прямую $\lg K_{MZ} = f(pK_{HZ})$. Наклон прямых зависит от природы металлла и является мерой влияния атома азота на устойчивость комплексов. Располагая металлы по величине наклона этих прямых, авторы получают следующий ряд: Ca ≈ Mg < Mn < Pb ≈ Zn < Cd ≈ Fe ≈ ≈ Co < Ni ≈ Cu. Такой же ряд отображает возрастание устойчивости амминокомплексов. Большинство эксперим. точек для 10 металлов (исключая Hg, Sr и Ba) и IV—XIII лежит над прямой $\lg K_{MZ} = f(pK_{HZ})$. Только точки для комплексов, Mg и Ca с VI лежат ниже этой прямой. Расстояние отдельных точек от прямой является, согласно авторам, мерой способности заместителя к координированию. С этой точки зрения рассмотрено влияние различных групп в R на способность к координированию замещ. иминодиуксусных к-т. Сообщение XXV, см. РЖХим, 1955, 21009.

Н. П.

22224. Обнаружение комплексов двухвалентной меди с аланинами методом кондуктометрического титрования. Кюршо (Mise en évidence par conductimétrie de complexes cuivriques des alanines. Curchod Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 398—400 (франц.)

На кривых кондуктометрич. титрования соли Cu^{2+} α-, β- и фенилаланинами обнаружены точки перегиба, соответствующие комплексам с отношениями Cu : аланин, равными 1 : 1 и 1 : 2. Д. Т.

22225. Полярографическое исследование комплексов меди (2+) с этаноламином и некоторыми его производными. Фланнери, Ки, Гриб, Тривич (Polarographic study of copper (II) complexes with ethanolamine and some derivatives. Flannery Robert J., Ke Bacon, Grieb Mérland W., Trivich Dan), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2996—2998 (англ.)

Из результатов полярографич. измерений р-ров, 0,001 *M* по $Cu(NO_3)_2$ и 0,01—0,1 *M* по этаноламинам, в присутствии 0,005% желатины и 0,5 *M* KNO_3, выполненных при 25 ± 0,05° в атмосфере N_2, выведено, что образуются комплексные ионы состава $[CuX_4]^{2+}$, где X — этаноламин (I), диэтаноламин (II) или этилэтаноламин (III). Константы образования комплексов $[CuX_4^{2+}]/[Cu^{2+}][X]^4$ для I, II и III равны соответственно $3\cdot10^{16}$, $1\cdot10^{16}$ и $6\cdot10^{16}$. В восстановлении комплексов участвуют по 2 электрона. Постоянство координационного числа указывает на координирование аддендов через атомы N и отсутствие образования полидентатных соединений. Диэтилэтаноламин и триэтаноламин в той же области конц-ий присоединяются в кол-ве только 2 или 3 молекул на атом Cu(2+); возможно, что это связано с пространственными затруднениями. И. Р.

22226. Реакции обмена комплексов двух- и трехвалентного железа. Уитни, Швейцер, Комар (Iron(II)—iron(III) complex exchange reactions. Whitney Ira B., Schweitzer Geo K., Comar C. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1390 (англ.)

С применением Fe^{55} исследовался обмен Fe между комплексами Fe(2+) с 2,2′-дипиридилом $[Fe(Dipy)_3]^{2+}$ (I) и с 1,10-фенантролином $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ (II) и ионом Fe^{2+}. Установлена линейная зависимость lg (100—% обмена) от времени. Энергия активации р-ции обмена составляет для I 14,9 ± 0,5 и для II 19,4 ± 0,8 *ккал/моль*. Скорость р-ции пропорциональна конц-ии $[H^+]$, причем влияние $[H^+]$ сильнее для I, чем для II. При постоянной $[H^+]$ (0,005 *M*) и 30° изменение конц-ии II приводит к изменению скорости р-ции обмена. Авторы считают, что это находится в согласии с установленным ранее (Baxendale J. H., George P., Trans. Faraday Soc., 1950, **46**, 736) возрастанием скорости диссоциации I в р-ре HCl при увеличении $[H^+]$. Так как скорость рацемизации I и II (Dwyer F. P., Gyarfas E. C., J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, 1949, **83**, 263) сравнима со скоростью обмена, то, по мнению авторов, процесс рацемизации может быть вызван диссоциацией комплексов. А. В.

22227. Кинетика реакций замещения с участием комплексов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Брил, Брил, Крумхольц (The kinetics of displacement reactions involving metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid. Bril K., Bril S., Krumholz P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 596—600 (англ.)

Исследовался механизм обменной р-ции $ZnY + Pb \rightleftarrows PbY + Zn$ (1), где Y — четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). (Здесь и далее, для простоты, авторы опускают заряды ионов.) Для наблюдения за ходом р-ции производились измерения диффузионного тока ионов Pb^{2+} при постоянном потенциале струйчатого Hg-электрода. По известным начальным конц-иям и найденной равновесной конц-ии Pb^{2+} рассчитывалась константа равновесия *K* р-ции (1). В буферном ацетатном р-ре при pH ~ 5,5, μ = 1, 25 ± 0,1° и начальных конц-иях Zn^{2+} и ZnY соответственно $< 10^{-2}$ *M* и $< 5\cdot10^{-3}$ *M* найдено значение *K* 2,95 ± 0,2. Небольшое, но непрерывное возрастание *K* с конц-ией Zn и ZnY авторы связывают с образованием ионных пар металл — комплекс металла с I. Скорости прямой р-ции (1) в исследованном интервале конц-ий с точностью до 5% укладываются в ур-ние: $v^+ = \{k_0^+ + k_1^+[H] + k_2^+[H]/(Zn)\} \times (Pb)(ZnY)$ (2). Значения констант в ур-нии (2): $k_0^+ = 0{,}34$, $k_1^+ = 2\cdot10^4$ и $k_2^+ = 1{,}1\cdot10^3$ *моль⁻¹·л·сек⁻¹*. С точностью до ~ 10% скорость обратной р-ции (1): $v^- = \{k_0^-(Zn) + k_1^-[H](Zn) + k_2^-[H]\}(PbY)$ (3), причем k_0^-, k_1^- и k_2^- соответственно равны 0,12; $7{,}1\cdot10^3$ и $3{,}9\cdot10^2$ *моль л⁻¹ сек⁻¹*. Близость непосредственно определенной величины *K* и вычисленной по отношениям $k_0^+/k_0^- = k_1^+/k_1^- = k_2^+/k_2^- = 2{,}82$ (4) авторы считают доказательством термодинамич. совместимости ур-ний (2) и (3). Группируя члены ур-ний (2) и (3) в соответствии с ур-нием (4), авторы получают следующее ур-ние для полной скорости р-ции (1) $v = v^+ + v^- = k_0^+(Pb)(ZnY) - k_0^-(Zn)(PbY) + k_1^+(Pb)(ZnY)[H] - k_1^-(Zn)(Pb)[H] + k_2^+(Pb)(ZnY)[H]/(Zn) - k_2^-(PbY)[H]$ (5), откуда следует, что р-ция протекает одновременно по трем путям. По мнению авторов, первый член ур-ния (5) (при k_0) соответствует ур-нию (1), второй член (при k_1) — ур-ниям: $ZnY + H \rightleftarrows ZnYH$; $ZnYH + Pb \rightleftarrows PbYH + Zn$; $PbYH \rightleftarrows PbY + H$ и третий член (при k_2) — ур-ниям: $ZnY + H \rightleftarrows Zn + YH$; $YH + Pb \rightleftarrows PbY + H$. Аналогичный механизм был предложен ранее для обменной р-ции между $Cu(NO_3)_2$ и комплексом Cd^{2+} с I (Ackermann H., Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 485). Н. П.

22228. Изучение порфирина. XIII. Относительная устойчивость внутрикомплексных соединений пирроловых пигментов. Коруин, Мелвилл (Relative stabilities of chelate compounds of pyrrole pigments. Porphyrin studies. XIII. Corwin Alsoph H., Melville Marjorie H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2755—2759 (англ.)

Образование пиридинового комплекса Cu (2+) в диоксановом р-ре ацетата Cu(2+) облегчается введением воды; это приписано роли повышения диэлектрич. постоянной воды. По той же причине введение воды ускоряет образование мезопорфиринового комплекса Cu(2+) в пиридиновом р-ре. Сравнены устойчивости комплексов Cu(2+) с 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-диэтилпиррилметеном (I), 3,5,3′,5-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррилметеном (II), 3,5,4′-триметил-3′,5′,4-трикарбэтоксидипиррилметеном (III); прочность их падает в ряду III>II>I. Этиопорфирин *II* (IV) и этиохлорин *II* (V) прочнее, чем III соединяются с Cu(2+). Наиболее прочно Cu(2+) связывается 1,3,5,7-тетракарбэтокси-2,4,6,8-тетраметилпорфирином (VI). Mg образует с метенами менее прочные комплексы, чем с порфиринами; комплекс с II устойчивее, чем комплекс с III. Соединение IV связывается с Mg прочнее, чем VI. По мнению авторов, возрастание сил притяжения электрона к метенам и порфиринам увеличивает сродство их к Cu(2+) и уменьшает сродство к Mg (2+). Часть XII, см. РЖХим, 1955, 51724. И. Р.

22229. Термогравиметрический пиролиз комплексов купферона со скандием, иттрием и редкоземельными элементами. Уэндландт (Thermogravimetric pyrolysis of cupferron complexes of scandium, yt-

trium and rare earch elements. Wendlandt Wesley W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1277—1278 (англ.)

Термическое разложение купферонатов Y, Sc и редкоземельных элементов исследовали в приборе, основной частью которого являются крутильные весы на 100 *мг* с ценой деления 0,2 *мг*. Навески помещали в Pt-лодочку, подвешенную к весам при помощи Pt-проволоки и закрывали лодочку пробиркой из тугоплавкого стекла с намотанным на ней нихромовым нагревателем. Т-ру замеряли термопарой и повышали до 950° со скоростью ∼4,5 град/мин. В пробирку подавали воздух для обеспечения полноты сгорания осадков. Установлено, что полнота разложения комплексов достигается уже при 500—600° и обычно практикуемый нагрев до 900° не является необходимым. При прокаливании комплексов I с La, Pr, Nd, Sm, Gd и Sc при 300—450° образуются промежуточные продукты. Б. З.

22230. Синтез некоторых железосодержащих минералов (силикатов и окислов) при низкой температуре. Кайер, Энен, Эскевен (Synthèse à basse température de quelques minéraux ferrifères (silicates et oxydes). Caillère S., M-lle, Hénin S., Esquevin J.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 4—6, 227—241 (франц.)

Осуществлен синтез глинистых железосодержащих минералов из очень разб. р-ров компонентов при кипячении под атмосферным давлением. При pH > 8 образуются силикаты типа монтмориллонита как в случае применения Fe^{2+} или Fe^{3+}, так и при изменении содержания Mg. При pH < 6 образуются α-Fe_2O_3 или гётит. При промежуточных pH получаются смеси силиката и окисла (α- или γ-Fe_2O_3). Т. Ш.

22231. Синтез суанита. Бердесинский (Synthetische Darstellung von Suanit. Berdesinski Waldemar), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1955, № 5, 106—111 (нем.)

Суанит — моноклинная модификация $2MgO \cdot B_2O_3$, (I) может быть получен двумя методами. 1. H_3BO_3 и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (или MgO) в молярном отношении 1 : 1 растираются с небольшим кол-вом воды, высушиваются при 180° (обе операции повторяются многократно) и прокаливаются. При 450—850° получается I, при 1000° I переходит в триклинную модификацию. 2. $NaNO_3$, H_3BO_3 и MgO, $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ или $MgCO_3$ в атомном отношении Na : Mg : B = 12 : 1 : 1 сплавляются при 350—650°. Идентификация продуктов производилась по дебаеграммам. Л. К.

22232. Восстановление бихромата калия иодидом калия в присутствии серной и соляной кислот. Гиани, Прасад (Reduction of potassium dichromate by potassium iodide in presence of sulphuric and hydrochloric acids. Gyani B. P., Prasad S. N.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 313—316 (англ.)

Кривые потенциометрич. титрования (ПТ) 0,005 *M* р-ра $K_2Cr_2O_7$ (I) 0,5—6 н. по H_2SO_4 (II) р-ром KJ с индикаторным Pt-электродом при 30° сходны между собой и имеют точку перегиба при отношении I : KJ = 1 : 6. Хотя в окислительно-восстановительной р-ции, которую авторы выражают схемой: $K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 3O + 6KJ \rightarrow 4K_2O + 3J_2 + Cr_2O_3$, ионы H^+ не принимают непосредственного участия, ее скорость зависит от конц-ии II. При конц-ии II > 1 н. скорость р-ции велика. В менее конц. р-рах II р-ция протекает медленно, особенно вблизи конечной точки титрования. Кривые ПТ р-ров I, 0,5 н. по HCl, имеют точку перегиба при отношении I : KJ = 1 : 6. В более кислых р-рах первая точка перегиба отмечается после добавления трех, а вторая — шести молей KJ на 1 моль I. До первого перегиба выделяющийся J_2 при встряхивании растворяется тем быстрее, чем выше конц-ия HCl в р-ре. Поскольку по достижении первого перегиба Cr (6+) нацело восстанавливается до Cr (3+), авторы считают, что недостающие 3 электрона поставляют ионы Cl^- и выражают р-цию следующей схемой: $K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 3O + 3KJ + 3HCl \rightarrow 2^1/_2 K_2O + 1^1/_2 H_2O + 3JCl + Cr_{23}$. Дальнейшее добавление KJ ведет к выделению ионов Cl^- из JCl: $3JCl + 3J^- \rightarrow 3J_2 + 3Cl^-$. Поэтому J_2, выделяющийся после первого перегиба, не исчезает. Для полного выделения J_2 после первого перегиба нужно добавить еще 3 моля KJ на 1 моль I. Авторы отмечают, что с точки зрения быстроты лучше титровать солянокислые р-ры (4 н. по HCl), чем сернокислые. Однако преимуществом последних являются большие скачки потенциала в эквивалентной точке. Конц-ия II в титруемых р-рах должна быть > 2 н. Н. П.

22233. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия вольфрамата и молибдата натрия с некоторыми органическими кислотами в водном растворе. Савченко Г. С., Химия редких элементов, 1955, № 2, 68—84

Изучение р-ций Na_2WO_4 (I) и Na_2MoO_4 (II) с щавелевой (III), винной (IV) и лимонной (V) к-тами производилось путем измерения оптич. плотности *D* р-ров в УФ-области спектра. Для системы I — III — H_2O получены кривые поглощения с острым максимумом в точке с отношением III : I = 1. Сопоставление спектров поглощения I и III со спектром их смеси (соответствующей максимуму *D*) указывает на образование нового хим. соединения. Автор считает, что в данном случае имеет место не комплексообразование (Vartapétian O., Sakellaridis P., C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 1621), а р-ция обмена с образованием H_2WO_4. Уменьшение *D* р-ров I—III—H_2O при добавлении избытка III объясняется изменением степени дисперсности гидрозоля H_2WO_4. Аналогично поведение систем I—IV—H_2O, I—V—H_2O, II—IV—H_2O, II—V—H_2O. Для системы II—III—H_2O кривая поглощения имеет изгиб при отношении III : II = 1 и острый максимум при отношении III : II = 2. По мнению автора, изгиб соответствует р-ции обмена с образованием H_2MoO_4, а максимум — образованию комплексной молибдено-оксалатной к-ты: $H_2MoO_4 + H_2C_2O_4 \rightleftarrows H_2[MoO_3(C_2O_4)] + H_2O$. Г. П.

22234. О реакции образования гидроокиси галлия. Тананаев И. В., Баусова Н. В., Химия редких элементов, 1955, № 2, 12—20

Механизм образования гидроокиси галлия в системе $GaCl_3$ (I) — NaOH (II) — H_2O изучался методами растворимости, светопоглощения и измерения объема осадков. Выпадение осадка из 0,025 *M* р-ров I начинается только по достижении величины отношения конц-ий II : I (*R*) в исходной смеси, равной 2,6, а при *R* = 2,8 Ga колич. связывается в труднорастворимую основную соль $Ga(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$ (III). При дальнейшем добавлении II ионы Cl^- в осадке III постепенно замещаются ионами OH^-, так что при *R* = 3 образуется $Ga(OH)_3$ (IV). Приливание дополнительных кол-в II ведет сначала к частичному, а затем к полному растворению осадка по ур-нию: $Ga(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Ga(OH)_4]$. Если *R* > 4, то возможно образование галлатов с большей степенью координационного насыщения, напр. $[Ga(OH)_6]^{3-}$. Светопоглощение в системе I—II—H_2O, начиная с *R* = 2,6, быстро возрастает, при *R* = 2,8 достигает максимума, до *R* = 3 остается неизменным, а затем резко падает по мере растворения осадка IV при дальнейшем увеличении относительного содержания II в исходной смеси. Кривые зависимости объема выделяющегося осадка от *R* проходят через максимум в точке образования III (*R* = 2,8) и затем непрерывно спадают с увеличением *R* до пересечения с осью абсцисс. Через 72 часа после смещения р-ров объем осадка в результате его старения уменьшается в несколько раз. При этом скорость рекристаллизации

при $R>2,8$ возрастает с увеличением величины R. Постаревший осадок проявляет повышенную устойчивость по отношению к к-там и щелочам. Смеси с $R<2$ в течение 12 суток остаются прозрачными. Смеси же с $R = 2—2,6$ со временем начинают опалесцировать и постепенно становятся все менее и менее прозрачными. На основании приведенных данных авторы отмечают 5 стадий взаимодействия ионов Ga^{3+} и OH^-: 1) при добавлении 1 *экв* II образуется растворимый $Ga(OH)Cl_2$; 2) при добавлении 2-го *экв* II образуется $Ga(OH)_2Cl$; 3) при $R = 2,8$ количественно выпадает III; в интервале R от 2,0 до 2,8 образуются колл. мицеллы, для которых авторы допускают состав $\{m[Ga(OH)_{2,8}Cl_{0,2}] \cdot n[Ga(OH)_2^+]\} nCl^-$; 4) переход III в IV и 5) образование растворимых галлатов. Н. П.

22235. Исследования по хлорированию пятиокиси ниобия и двуокиси циркония. Морозов И. С., Коршунов Б. Г. В сб.: Химия редких элементов, 1955, № 2, 102—114

Динамическим методом (Jellinek K., Rudat A., Z. anorgan und allgem. Chem., 1926, **155**, 73; Galmiche P., Ann. Chim., 1948, [12], **3**, 243) исследованы р-ции хлорирования Nb_2O_5 и ZrO_2. При 700° Nb_2O_5 не реагирует с Cl_2. При т-рах 800—1100° образуется неоднородный возгон состава, близкого к $NbOCl_3$. При 800 и 900° в зоне, находящейся вблизи горячей части трубки, собирается белый, в более холодной части — желтый возгон. Авторы считают, что последний представляет собой $NbCl_5$, образующийся в результате р-ции: $2NbOCl_3 \rightleftarrows NbO_2Cl + NbCl_5$ (1). NbO_2Cl, обнаруженный в небольших кол-вах в зоне горячей части трубки, неустойчив и распадается по р-ции: $5NbO_2Cl \rightleftarrows NbCl_5 + 2Nb_2O_5$. При 1000—1100° р-ция (1) сильно смещается в левую сторону, и образующийся белый возгон отвечает по составу $NbOCl_3$. Содержание $NbOCl_3$ в отходящих газах уменьшается с понижением т-ры, а при каждой данной т-ре возрастает с понижением скорости тока Cl_2 (v). Экстраполяцией кривых зависимости содержания $NbOCl_3$ (в об.%) в отходящих газах от v к нулевому значению v найдены равновесное содержание $NbOCl_3$ и равновесный % использования Cl_2. По величинам равновесных парц. давлений газообразных компонентов вычислены константы равновесия K_p р-ции $2Nb_2O_5$ (тв.) $+ 6 Cl_2$ (газ.) $\rightleftarrows 4NbOCl_3$ (газ.) $+ 3O_2$ (газ.) (2). При 800, 900, 1000 и 1100° K_p соответственно равна $2,60 \cdot 10^{-17}$; $5,37 \cdot 10^{-15}$; $7,14 \cdot 10^{-13}$ и $1,54 \cdot 10^{-10}$; $\lg K_p$ линейно зависит от $1/T$. Среднее значение теплоты р-ции между 800 и 1000° составляет +152060 *кал*. Изменение стандартной свободной энергии р-ции (2) при 800 и 1100° составляет соответственно 81 400 и 61 640 *кал*. Хлорирование ZrO_2 протекает по ур-нию: $ZrO_2 + 2Cl_2 = ZrCl_4 + O_2$ (3). При 1000, 1100 и 1200° содержание $ZrCl_4$ (в об.%) в отходящих газах линейно уменьшается с увеличением v и почти линейно возрастает с т-рой. Значения K_p р-ции (3) при 1000, 1100 и 1200° равны соответственно $2,41 \cdot 10^{-6}$; $7,70 \cdot 10^{-6}$ и $2,06 \cdot 10^{-5}$; $\lg K_p$ линейно зависит от $1/T$. Среднее значение теплового эффекта р-ции (3) в интервале 1000—1200° составляет + 39 880 *кал*. Изменение стандартной свободной энергии этой р-ции при 1000 и 1200° равно соответственно 32 720 и 31 560 *кал*. Н. П.

22236. Окисление карбида вольфрама. Ньюкерк (The oxidation of tungsten carbide. Newkirk Arthur E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4521—4522 (англ.)

Методом термогравиметрич. анализа показано, что тонкий порошок карбида W начинает быстро окисляться на воздухе при 500—520° и полностью сгорает при 529°. Быстрое окисление крупнокристаллич. образца карбида W начинается при 565°. И. С.

22237. Термическая реакция между фтором и Cl_2O_6. Арвиа, Басуальдо, Шумахер (Die thermische Reaktion zwischen Fluor und Chlorhexoxyd (Cl_2O_6). Arvia A. J., Basualdo W. H., Schumacher H. J.), Angew. Chem., 1955, **67**, № 19—20, 616 (нем.)

При р-ции F_2 с Cl_2O_6 в кварцевых сосудах при 20—40° вместо ожидавшегося перхлорилфторида $FClO_3$ образуется смесь 65—80% $FClO_2$ и 15—25% Cl_2O_7, разделяемых перегонкой. Образуются также незначительные кол-ва хлора и трудноконденсируемого соединения F, Cl и O, возможно являющегося изомерным перхлорилфториду соединением ClO_3F (Bode H., Klesper E., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, **265**, 275). И. Р.

22238. Изучение реакции сероводорода с окислами железа. Мишель (Etude de la réaction de l'hydrogène sulphuré sur les oxydes de fer. Michel A.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1187—1188 (франц.)

Порошки α- и γ-Fe_2O_3, α- и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, Fe_3O_4 и FeO, увлажненные 20% воды, экзотермически реагируют с H_2S, образуя черную микрокристаллич. фазу сульфида железа (I) с переменным атомным отношением S : Fe от 6 : 7 до 7:6. I идентифицирован методами магнитного и рентгеноструктурного анализов. Общее ур-ние р-ции: $Fe_xO_y + yH_2S \rightarrow x$(фаза FeS) $+ mS + yH_2O$. Закись железа реагирует по ур-нию: $FeO + H_2S \rightarrow$(фаза FeS) $+ H_2O$. На основании полученных данных автор заключает, что соединение Fe_2S_3 не существует. Скорость поглощения H_2S существенно зависит от природы окисла. И. Р.

22239 К. Общая и неорганическая химия. Кальоти, Чимино (Complementi di chimica generale e inorganica. Caglioti Vincenzo, Cimino A. Roma, Tip. G. Conti e G. Pioda, 1954, 257 p, ill.) (итал.)

22240 К. Некоторые химические свойства технеция. Герлит Ю. Б. (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 16 стр., илл., беспл.

См. также: Элементы и простые в-ва 21589, 21823, 21939, 22920. Строение и св-ва молекул и кристаллов 21682, 21683, 21687, 21711, 21718, 21733, 21743, 21744, 21748, 21751, 21752, 21756, 21824, 21894, 21921. Кинетика и механизмы неорг. реакций 21990. Комплексные соед. 21695—21698, 21722, 21758, 21909, 21959, 21989, 22099, 22106, 22107, 24075. Солевые составы 21955. Др. вопр. 21685, 21795, 23401.

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

22241. Интенсивность линий в спектрах холодных углеродных звезд. II. Желтая область в спектрах звезд типов R и N. Баском (Line intensities in the spectra of cool cardon stars. II. R and N stars in the yellow. Buscombe William), Astrophys. J., 1955, **121**, № 2, 312—317 (англ.)

Приведены эквивалентные ширины 75 линий спектров 6 звезд типа R и N и, для сравнения, Солнца и двух гигантов типа K. Сравнение интенсивностей линий двух звезд раннего типа R приводит автора к мысли, что эти звезды различаются по хим. составу (по содержанию Н). Сообщение I см. РЖХим, 1954, 32268. В. Б.

22242. Значение солнечного излучения рентгеновской частоты для ионизации *E*-слоя. Байрам, Чабб, Фридман (The contribution of solar x-rays to *E*-layer ionization. Byram E. T., Chubb T. A., Friedman H.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 4, 1066—1067 (англ.)

Энергия излучения Солнца в ультрафиолете ($800<\lambda<$ <1000 A) совершенно недостаточна для ионизации *E*-слоя. С помощью счетчиков фотонов во время полетов ракет доказано, что рентгеновское излучение Солнца проникает в верхние слои атмосферы: для $8<\lambda<20$ A обнаружен поток $\sim$0,6 *эрг см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$. В целом в рентгеновском диапазоне поток составляет 1—2 *эрг см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$, что значительно больше энергии, необходимой для ионизации *E*-слоя. В. Б.

22243. Распределение редких земель в монацитах. Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 2, 268—271

Выполнены рентгено-спектральные анализы различных монацитов на вакуумном фокусирующем спектрографе по методике, описанной ранее (РЖХим, 1954, 50190). Определялось содержание La, Ce, Pr, Sm и Gd по отношению к Nd (принятому за 1). Приводятся 23 анализа авторов и 20 анализов по литературным источникам. Все «породообразующие» монациты отличаются постоянным составом TR. Монациты пегматитов делятся на две группы: 1) сходные по составу с монацитами гранитов (Украина, Якутия и Корея) и 2) с заметным обогащением Sm и более тяжелыми TR, в ущерб La и Ce (Забайкалье, Борщевочный кряж, Бразилия, Мадагаскар, Карелия). В монацитах из пегматитов, измененных гидротермальными процессами, и в карбонатных и кварцевых жилах содержание La и Ce резко возрастает, а содержание Sm падает до величин, трудно поддающихся определению. Отношение La : Ce во всех образцах остается практически постоянным. Кол-во Nd в незначительной степени изменяется параллельно Ce и La. В таких изменениях авторы видят критерий потенциальной рудоносности гранитоида, с которым монацитоносный пегматит генетически связан. Г. В.

22244. О содержании германия в сфалерите. Бруэр, Кокс, Моррис (The occurrence of germanium in blende. Brewer F. M., Cox J. D., Morris D. F. C.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 3, 131—136 (англ.)

Приводятся краткая спектрографич. методика и результаты определений Ge в сфалеритах из 9 месторождений Англии и 1 из США. В качестве внутреннего стандарта для определения Ge 2754,6 A применялась линия Zn 2756,5 A. Стандартные смеси содержали 1; 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001% Ge в форме GeO_2 и ZnS, свободный от примесей германия. Содержание Ge в анализированных образцах колеблется от 0,025 до 0,067%, подтверждая вывод о повышенной конц-ии этого элемента в низкотемпературных сфалеритах. Г. В.

22245. Фазы и этапы минералообразования на одном из флюоритовых месторождений Гиссарского хребта. Ахмеров Д. Х., Изв. АН ТаджССР. Отд. естеств. н., 1955, **12**, 21—40

Описывая историю безымянного месторождения, связанного с щел. породами верхнего палеозоя, автор отмечает тесную связь между тектонич. процессами и процессами рудообразования. Пульсационный характер тектонич. движений послужил причиной порционного поступления рудных р-ров, различных по т-ре и хим. составу. Установлено 7 дорудных, 6 внутрирудных и 4 послерудных тектонич. подвижек, а также большое кол-во внутриминерализационных толчков. Исходя из этого, в пределах месторождения выделяются 3 фазы и 8 этапов минералообразования. 1) Кремнисто-карбонатно-редкоземельная фаза имеет этапы: кремнисто-карбонатно-редкоземельный, кремнисто-редкоземельный, кремнисто-железисто-карбонатный. 2) Кремнисто-фтористо-карбонатной фазе соответствуют этапы: кремнисто-карбонатно-фтористый, фтористо-кремнистый. 3) Бариево-фтористо-карбонатно-сульфидная фаза имеет этапы: фтористо-бариево-карбонатно-сульфидный, бариево-карбонатно-фтористо-сульфидный и бариево-фтористо-сульфидный. Минералы имеют различное число генераций: кварц 2, кальцит 8, флюорит 6, барит 3, апатит 2, циркон 2, ксенотим 4, пирит 6, гематит 5, молибденит 1, галенит 1, халькопирит 4. Замещение происходит в следующем порядке: кварц←кальцит← ← флюорит←барит, у рудных: пирит, гематит←халькопирит. Соответственно в ходе процесса р-ры становились все более щел. Начиная с четвертого этапа, минералы выделялись в следующих температурных интервалах (в °): пирит 270—105, кварц 265—106, халькопирит 200—75, барит 160—70, целестин 145—70, кальцит 130—70, флюорит 125—46. Из вторичных минералов отмечены: лимонит, малахит и маршит. На основании изложенного автор приходит к выводу, что при классификации гидротермальных месторождений нельзя подразделять их на высоко-, средне- и низкотемпературные типы, а следует различать соответственные фазы минерализации. Г. В.

22246. Об одном случае растворения пирита. Малхасян Э. Г., Зап. Всес. минералог. об-ва, 1954, **83**, № 2, 157—158

В Даралагезском районе (Армения) в туфобрекчиях и туфоконгломератах эоценового возраста, повидимому, вследствие циркуляции кислых сульфатных р-ров, произошло растворение крупных кристаллов пирита. В породах имеются пустоты правильной куб. формы с отпечатками на стенках штриховатости, характерной для пирита. В некоторых пустотах сохранился продукт разложения пирита — ярозит. В. К.

22247. Коллоидные минералы и их роль в изучении палеогеографии неогена Южно-Таджикской депрессии. Юсупова С., Докл. АН ТаджССР, 1955, **14**, 23—28

На основании изучения минералогич. состава и определения pH в водн. вытяжках глинистых пород, автор воспроизводит палеогеографию неогена, подтверждая выводы данными из литологии и палеонтологии. В период формирования главконито-полевошпатовой свиты на фоне небольших тектонич. подвижек происходил снос материала с образованием чередующихся песчаных, глинистых и алевролитовых пород. Постоянные минералы: главконит, слюда, кварц и в различных вариациях—иллит, доломит, монтмориллонит, каолинит, нонтронит, полыгорскит и байделлит. pH среды равен 6,8—7,4. К началу отложения роговообманковой свиты условия минералообразования резко меняются. В щел. среде (pH 7,4—8,0) при непрерывном поднятии разрушаемых областей и выносе проточными водами Na и K выделялись повсеместно доломит, монтмориллонит, полыгорскит и в некоторых районах — галлуазит и нонтронит. Новая смена условий происходит в период отложения гранатовой свиты: в осадках исчезают монтмориллонит и полыгорскит и возрастает роль минералов кислого ряда, pH снижается до 7,2—7,0. Г. В.

22248. О взаимосвязи между минералогией и содержанием микроэлементов в почвах Австралии. Грэхэм (Soil mineralogy as an index to the trace-element status of some Australian soils. Graham E. R.), Soil. Sci., 1953, **75**, № 5, 333—343 (англ.)

Исследовались 20 образцов почв различного генезиса из 10 пунктов австралийского континента и прилегающих островов. Применялись методы: рентгеновский, термич. дифференциальный, механич. и хим. Минералогич. состав почв: кварц и микроклин — во всех об-

разцах, плагиоклаз, ортоклаз, гиббсит, иллит и каолинит — в различных вариациях; второстепенные минералы: окислы Fe и Ti, циркон, турмалин — везде, роговая обманка, авгит, эпидот, хлорит, мусковит — во многих, биотит — в одном случае. В неконцентрированной HCl-вытяжке содержание P составляет 0,0027—0,0498%, повышаясь от наносных почв и латеритов к остаточным, черноземам и красноземам. Общее содержание P в почвах Австралии пониженное и зависит от бедных P материнских пород. В почвах, в той или иной мере подверженных процессам эрозии, параллельно увеличению кол-ва кварца и гиббсита возрастает дефицит микроэлементов. Присутствие Fe-Mg- и Fe-Ca-силикатов и полевых шпатов всегда связано с нормальным содержанием Cu, Mo, Co и Zn. Г. В.

22249. Вулканические месторождения самородной серы. Банфилд (Volcanic deposits of elemental sulphur. Banfield A. F.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1954, 47, № 511, 769—775 (англ.)

Геолого-экономический обзор серных месторождений мира, сведенных к 8 морфологич. типам: рассеянному, замещенному, жильному, осадочному, потокам, воронкам, сублимационному и наносному. Библ. 10 назв. Г. В.

22250. Минералы меди в миоценовых отложениях Предкарпатья. Бобровник Д. П., Вопр. минералогии осадочных образований, 1954, кн. 1, 49—57

В пестроцветной толще нижнего тортона залегают слои медистых песчаников с малахитом, азуритом, халькозином и купритом. В отдельных прослоях эти минералы составляют значительную часть цемента. Хим. и спектральными анализами в песчаниках открыт комплекс элементов, который может быть разделен на 3 группы: 1) элементы терригенных минералов: Si, Al, Ti, Zr, Na, K; 2) элементы сингенетич. и эпигенетич. минералов: Cu, Ag, Pb, V, Ni, Ga, Yb, Y, Cl, S, Co, Cr, C; 3) элементы, относящиеся одновременно и к первой и ко второй группам —Ca, Mg, Fe, Mn, O, H. Осаждение Cu происходило в восстановительной сероводородной среде в условиях мелководного бассейна, согласно равенству: $2CuSO_4 + 4H_2S \rightleftarrows Cu_2S + 4H_2O + 5S$. При сдвиге равновесия вправо выделялся халькозин, который в дальнейшем частично переходил в малахит и азурит. Сера поглощалась микроорганизмами и вновь вступала в процесс в виде H_2S. Источником поступления Cu служили древние породы района: трускавецкие и слободские конгломераты, девонские медистые песчаники и сланцы, где во всех случаях качественно обнаружена медь. Г. В.

22251. Выщелачивание водой природных ферриалюмосиликатов в условиях применения электродиализа. Папуашвили С. Н. (ბუნებრივი რკინა-ალუმოსილიკატების წყლით გამოტუტვა-დაშლა ელექტროდიალიზის გამოყენების პირობებში. პ ა პ უ ა შ ვ ი ლ ი ს.), Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1953, 77—86 (груз.; рез. русс.)

Приводятся результаты опытов по выщелачиванию некоторых природных ферриалюмосиликатов в водн. среде с применением электродиализа. В процессе выщелачивания отношение R_2O_3/SiO_2 в образцах быстро возрастает за счет более легкого выноса SiO_2. Это явление связывается с образованием на поверхности частиц при воздействии воды тонкого слоя продуктов распада, главным образом гелей гидроокислов Al и Fe, в котором SiO_2 диффундирует легче, чем ионы Al^{3+} и Fe^{3+}. Этим объясняется также усиленный вынос SiO_2 по сравнению с Al и Fe в современной красноземной коре выветривания. И. К.

22252. Изучение марганцевых минералов. III. Об изменении псиломелана, пиролюзита и манганита. Сайто （酸化滿俺鑛物特に硬滿俺鑛，水滿俺鑛，軟滿俺鑛の漸移關係について（滿俺鑛物の研究 III）．齋藤忠夫），岩石鑛物鑛床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1953, 37, № 6, 214—222 (япон.; рез. англ.)

Для выяснений условий образования некоторых марганцевых минералов автор проделал ряд опытов с применением термич. дифференциального и рентгеновского методов исследования. При нагревании ~600° псиломелан и пиролюзит переходят в манганит, а манганит остается без изменений. При обработке тех же минералов водой в течение 200. час. манганит и пиролюзит переходят в псиломелан, а псиломелан остается без изменений. Г. В.

22253. Руды редкоземельных элементов и тория. Кремерс (Rare earth and thorium ores. Kremers Howard E.), Mines Mag., 1955, 45, № 4, 27—28 (англ.)

Элементарный очерк о практич. значении и важнейших рудах тория и редкоземельных элементов. Указаны состав, некоторые свойства и месторождения монацита, бастнезита и торита. Приведены размеры годового потребления руд и цены на некоторые из них на американском рынке. Н. П.

22254. О методике изучения рассеянного органического вещества в горных породах. Андреев П., Масагутова Д., Новости нефт. техники, 1955, № 9, 56—60

Распространенный способ суммарного экстрагирования органич. в-в из горных пород нецелесообразен. При таком способе не улавливают различия между связанными и не связанными с породой битуминозными в-вами. Для решения генетич. вопросов это различие весьма существенно. Проведено изучение скорости процесса экстракции различных пород с помощью $CHCl_3$ в аппарате Сокслета. Нарастание конц-ии экстрагируемого органич. в-ва периодически замеряют флуоресцентным методом. Кривые скорости процесса экстракции напоминают кривые изотерм адсорбции. Первый, круто поднимающийся, участок кривой соответствует процессу экстракции. Его определяет скорость диффузии. Второй, медленно поднимающийся, участок зависит от скорости десорбции органич. в-в с поверхности нерастворимого в-ва. Наличие в породе сравнимых по порядку величин кол-в свободного и связанного органич. в-ва дает основание сделать заключение, что исследуемая порода генерировала нефть, но еще не отдала ее в породы коллектора. Преобладание слабо связанных с породой битуминозных в-в над кол-вом прочно связанных в-в свидетельствует о вторичном характере битумов. Для ускорения процесса экстрагирования применяют измельчение породы, смешивание породы с инертным разбавителем, размешивание, повышение т-ры процесса и частую смену р-рителя. Все это ускоряет процессы диффузии органич. в-ва в р-ритель. Для уменьшения времени десорбционных процессов применяют полярные р-рители или смеси полярного вытеснителя с хорошим р-рителем. Наилучшая смесь: метиловый спирт-ацетон-хлороформ или смесь ацетона с хлороформом, а также спирта с бензолом. А. Ф.

22255. Жидкий хроматографический метод разделения органических веществ, содержащихся в осадочных горных породах, рекомендуемый при изучении нефти в горных породах. Араки （クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の檢討．その 2. 堆積岩中の有機物について．荒木春視），資源科學研究所彙報, Сигэн кагаку кэнкюсё ихо, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1955, № 37, 1—10 (япон.; рез. англ.)

Описаны методы изучения органич. в-в, содержащихся в осадочных горных породах. Рассмотрены дискуссионные вопросы: подбор р-рителя, пригодного для экстракции; принципы жидкого хроматографич. метода разделения; развитие технич. приемов экстраги-

рования органич. в-в; загрязнение *н*-гексана или *н*-гептана свободной серой. А. Ф.

22256. Некоторые вопросы химизма нефтеобразования. Гринберг И. В. В сб.: Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, Изд-во АН УССР, 1955, 199—214; дискусс. 249—359

Исключительная сложность состава и соотношения индивидуальных комплексных органич. соединений характеризует и отличает нефть от всего комплекса других каустобиолитов. Для битумов нефтяного ряда в отличие от битумов угольного ряда характерно: полное отсутствие структурных фрагментов животно-растительной субстанции (жиров, воска и пр.); отсутствие или незначительное кол-во неуглеводородных элементов; наличие низкомолекулярных углеводородов метанового, нафтенового и ароматич. рядов, как продуктов высшей био- и термохим. деструкции исходной органич. массы; наличие нефтяных смол и способность растворяться в органич. р-рителях. Опыты автоклавно-бомбового исследования показали роль высокой оводненности органич. массы в образовании нефтяных битумов. Сложный термохим. комплекс превращений исходных форм органич. массы в оводненной среде ведет к «деструктивному синтезу» огромных масс низко-, средне- и высокомолекулярных углеводородов. Процесс высшей полимеризации и конденсации, характерный для углей, при этих условиях не происходит. При выдержанном оводнении органич. массы происходят процессы ее обескислороживания, обессеривания и дезаминирования и образования почти чистых углеводородных соединений. В условиях обезвоживания органич. массы происходят колл. старение, свертывание и конц-ия органич. соединений, содержащих O_2, S, N. А. Ф.

22257. Происхождение нефти и ее залежей. Снарский А. Н. В сб.: Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, Изд-во АН УССР, 1955, 156—168, дискусс. 249—359

Дана схема превращения органич. в-ва в нефть и образования ее залежей, исходя из положений И. М. Губкина и частично дополняя их. В результате биохим. восстановления части диффузно рассеянной смешанной органики происходит образование низко- и высокомолекулярных углеводородных соединений. Эти соединения в стадии механич. перегруппировки осадка частично рассеивались с выжимаемой водой, большая же часть переходила в стадию обезвоживания. В стадии механич. деформации низкомолекулярные углеводороды выжимались в пористые и проницаемые пласты нефтематеринских свит, из которых они мигрировали в ловушки, образуя залежи нефти. Некоторые кислородные соединения (фенолы) и высшие ароматич. углеводороды образовались в результате геохим. и физ. воздействий в зоне высоких т-р. При наличии путей миграции эти в-ва попадают в залежи и придают нефти сложный состав. Групповой состав нефти зависит от исходной органики, от геологич., хим. и физ. истории превращения органики в гамму углеводородов, путей ее вмиграции и метаморфизма. А. Ф.

22258. Пути и факторы образования нефти. Порфирьев В. Б. В сб.: Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, Изд-во АН УССР, 1955, 169—198; дискусс. 249—359

Рассмотрение вопроса об образовании нефти на основе только геологич. критериев автор считает несостоятельным и дает схему комплексного решения вопроса. Нефть — комплекс низкомолекулярных соединений, полученных восстановлением и деструкцией типа гомог. и колл. оводненного скопления. Для нефтеобразования характерны процессы полного восстановления органич. в-в под действием анаэробных микроорганизмов. Деятельность микроорганизмов может протекать только в состоянии высокооводненного ила. При седиментационном уплотнении и обезвоживании ила биохим. процессы не происходят. Одни процессы биохим. восстановления не могут преобразовать исходные органич. в-ва в нефтяные углеводороды. Деструкция и переформирование восстановленных органич. в-в происходят под действием термич. фактора. В процессе термолиза происходят разрушение до этого механически прочной коллоидной системы и образование двух несмешивающихся жидкостей — воды и нефти. А. Ф.

22259. Современное состояние проблемы происхождения нефти. Кудрявцев Н. А. В сб.: Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, Изд-во АН СССР, 1955, 38—89; дискусс. 249—359

Дана критика органич. теорий происхождения нефти и выдвигается неорганич. или магматич. теория. Эта теория исходит из неорганич. синтеза углеводов, которые обнаружены на многих небесных телах. Наличие углеводов в вулканич. газах, нефти и твердых битумов в некоторых лавах и других изверженных породах указывает на образование нефти при остывании магмы. С и Н при высоких т-рах, соединяясь, образуют углеводороды. В начальной стадии остывания магмы образование нефтяных углеводородов должно происходить на значительных расстояниях от магматич. очага. При медленном остывании на глубине магма отдает содержащиеся в ней углеводороды. Процесс образования входящих в нефть углеводородов протекает постепенно, дальнейшее их преобразование происходит на всем пути от магматич. очага до залежей и даже в последней. Образовавшаяся на глубине нефть мигрирует вверх, попадает в осадочные породы, где растворяет некоторое кол-во органич. в-в. Магматич. гипотеза легко объясняет все факты, которые органич. теория не может объяснить. Она объясняет: наличие многочисленных залежей в районах, где нет нефтепроизводящих пород; наличие залежей по всему вертикальному разрезу месторождения, в том числе и в кристаллич. фундаменте при трещинах и непроницаемой покрышке над ним; повторяемость бурных извержений грязевых вулканов, возобновление нефтяных залежей за счет нового акта нефтеобразования и т. д. Магматич. гипотеза выдерживает и проверку практикой. Наличие нефти в верхних горизонтах свидетельствует о нефтеносности более глубоких пористых и проницаемых горизонтов. А. Ф.

22260. Применение дифференцированных термических анализов для количественного определения органических веществ, содержащихся в осадочных горных породах. Китадзаки, Ягисита, Араки (示差熱分析による堆積岩中の有機物の簡易測定法．北崎梅香，柳下秀晴　，荒木春視），資源科學研究所彙報，Сигэн кагаку кэнкюсё ихо, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1955, № 37, 11—18 (япон.; рез. англ.)

Органич. в-ва экстрагировались из различных видов осадочных горных пород, связанных с нефтяными залежами. Затем их хроматографически разделяли на 4 фракции: 1) парафиновые и циклопарафиновые, 2) ароматические и 3) содержащие O—N—S углеводороды и 4) фракция, оставшаяся в алюмосиликатах. По результатам 2 серий анализов были сделаны сравнения по дифференцированным термич. кривым горных пород и составу органич. в-в, содержащихся в них. Постепенная экзотермич. р-ция наблюдалась между 200 и 600° в случае горных пород, богатых легкой фракцией органич. в-в. При малом содержании легкой фракции органич. в-в в породе, экзотермич. р-ция начиналась при 300° и интенсивность ее быстро увеличивалась до

430—450°, образуя крутой изгиб. Обычно образование пиков при 430—450° происходит в случае аргиллитов. Этот экзотермич. пик представляет собой термич. р-цию, обусловленную тяжело уплотненной формой органич. в-в, которые не способны экстрагироваться нормальными органич. р-рителями, применяемыми авторами в настоящей эксперим. работе. Интенсивность пиков обычно соответствует органич. С, полученному из осадков обычной экстракцией. А. Ф.

22261. Роль макропроявлений нефтеносности в комплексном геохимическом картировании. Глогочовский (Rola makroprzejawów naftonośności w kompleksowym kartowaniu geochemicznym. Glogoczowski Jan J.), Nafta (Kraków), 1955, **11**, № 8, 175—179 (польск.)

Наличие рассолов, сероводорода, серы, пиритов в горных породах часто связано с присутствием нефтяных месторождений, но не всегда, лишь одновременное изучение хим. состава вод и гидрологич. условий района дает возможность сделать вывод о нефтеносности. Исследование поверхностных вод выделяется в спец. область гидрохим. методов поисковых работ. Для более точной оценки нефтеносности месторождений требуется более углубленное изучение хим. и физ.-хим. свойств битумов и газов данного района. Знание элементарного состава нефтей и битумов позволяет определить тип в-ва, провести генетич. классификацию, основанную на исследовании соотношений C, H, O, S, N, C/H, C/(O + S + N). При малых кол-вах нефтей, выступающих на поверхности, применяются иные методы, напр. люминесцентная хроматография. Важное практич. значение имеет анализ золы нефтей. Зола содержит 30—50 хим. элементов, из которых ~35 являются постоянными спутниками всех нефтей. Кроме элементов, составляющих органич. часть нефти, обнаружены: Fe, Ca, Mg, Si, Al, V, Ni, Cu, Mn, Sr, Ba, B, Co, Zn, Mo, Pb, Na, K, P, Li. Показано, что отношение V/Ni уменьшается с возрастом нефти, более древние содержат больше V и Ni, меньше Sr. Содержание в газах CH_4, тяжелых углеводородов, CO_2, H_2S, N_2, O_2 указывает на промышленное значение района. Содержание N_2, He, Ar, Kr, Xe, Ne позволяет делать выводы о стратиграфии, глубине нефтерождения и о давлении, под которым оно находится. Хим. состав вод может указывать косвенно на присутствие нефти и газа. Кол-во растворенных в водах газов указывает на давление в месторождении, хим. состав газов — на род битумов, соприкасающихся с водой. Н. Л.

22262. Кремний в плагиоклазах. Эммонс (Plagioclase silica. Emmons R. C.), Bull. Geol. Soc. America, 1955, **66**, № 8, 1061 (англ.)

Хим. анализом подтверждено высокое содержание SiO_2 в плагиоклазах из обычных горных пород. Т. Ш.

22263. Геохимическое исследование ноздреватого кремня из Луколены в Чианти (Тоскана). Фараоне (Ricerche geochimiche sulla selce spugnosa di Lucolena in Chianti (Toscana). Faraone Domenico), Boll. serv. geol. Italia, 1955, **76**, № 2, 377—384 (итал.)

Мезозойские известняки с включениями силикатов, подвергаясь действию атмосферы, постепенно растворяются. Кремневые включения известковых пластов выделяются из последних и подвергаются деградации. Эти включения постепенно становятся ноздреватыми и теряют свой типичный почти прозрачный вид. Возможны различные условия, в которых происходит превращение: растворение Mn, при высокой конц-ии ионов Ca^{2+} и низкой величине pH, или растворение SiO_2, при высокой величине pH. Для исследуемого образца превращение произошло в местах, не подвергавшихся непосредственному солнечному облучению; в этих условиях Ti удаляется в виде ортотитановой к-ты и присутствует только в виде следов. pH колеблется в пределах крит. величин (5 и 8,2), благоприятствующих обогащению Fe (Fe_2O_3 2,41) и Al (Al_2O_3 2,412). Этот процесс подтверждается скоплением Mn, который образует в известняковой среде положительный коллоид, нейтрализованный затем SiO_2 (отрицательный коллоид), происходящим от растворения первичного кремня, превращающегося в кремнистый ноздреватый продукт. Н. Х.

22264. Исследование продукта изменения эврита с острова Эльбы. Калапай-Целлери (Ricerche su un prodotto di alterazione dell'eurite dell'isola d'Elba. Calapaj Pelleri Lavinia), Boll. serv. geol. Italia, 1955, **76**, № 2, 385—400 (итал.)

Мелкие фракции (МФ) образцов приготовляли путем выщелачивания из продуктов изменения эврита, практически применяющихся как каолин, и анализировали химически и минералогически. Найдено, что компонентом образцов являются преимущественно иллит (I) и предположительно в меньшем кол-ве монтмориллонит (II). Присутствие I подтверждается высоким содержанием в МФ K (K_2O 6,53%), а также другими исследованиями. Предполагается, что изменение эврита заключается в разрушении первичных силикатов и дисперсии их компонентов. Si, находясь в колл. состоянии и обладая значительной хим. активностью, реагирует с Al циркулирующих р-ров, особенно при их концентрировании при испарении. Первым продуктом р-ции является кремне-алюминиевый гель, превращающийся путем последующих диагенетич. процессов в глинистые минералы, которые, поглощая K, превращаются в I. Среда, в которой происходят синтезы глинистых минералов, щелочная, двууглекислокальциевая, способствует конц-ии K; из этой среды $CaCO_3$ и K вносятся в I из циркулирующих вод, что подтверждается хим. анализом, показывающим более высокое содержание указанных элементов в МФ, чем в эврите. Присутствия II не найдено при электронномикроскопич. исследовании, хотя указания на его превращение в I встречаются в литературе. Н. Х.

22265. Лампрофиры среднего течения бассейна реки Варзоб. Баратов Р. Б., Докл. АН ТаджССР, 1955, **14**, 3—6

Краткая геологич., петрографич. и хим. характеристика двух разновидностей жильных лампрофиров из Гиссарского хребта: 1) спессартитов и керсантитов и 2) одинитов. Возраст пород верхнепалеозойский. Минералогич. состав первых: плагиоклаз (андезин), роговая обманка и биотит приблизительно в равных кол-вах; значительно меньше калиевого полевого шпата, кварца и пироксена; акцессорные — апатит и титаномагнетит; вторичные минералы представлены хлоритом, эпидотом, карбонатом, соссюритом и лейкоксеном. Состав одинитов: плагиоклаз (лабрадор), моноклинный пироксен, оливин, роговая обманка, биотит; местами наблюдается бурое стекло; акцессорные — апатит и рудные; вторичные минералы: хлорит, карбонат, соссюрит, серицит, альбит и актинолит. Эти различия отразились и в хим. составе: увеличении в одените кол-ва Al_2O_3 в ущерб SiO_2, а также H_2O и Na_2O в ущерб MgO и CaO. Г. В.

22266. Общие закономерности формирования химического состава поверхностных вод Европейской территории СССР. Воронков П. П., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 79—81

Показана зависимость хим. состава поверхностных вод от хим. состава грунтовых вод общеизвестных географич. зон, почвенного покрова и других факторов. В зависимости от сезона года, в частности при паводке в лесной зоне, имеющей болотные массивы, поверхностный сток характеризуется исключительно малой минерализацией, большим содержанием органич.

в-в, высоким содержанием ионов Н. Эти черты проявляются слабее по направлению к югу, где водосборы становятся менее залесенными и заболоченными. После паводка в той же зоне состав поверхностных вод начинает приближаться к составу гидрокарбонатных грунтовых вод. М. К.

22267. Формирование солевого состава подземных гравитационных вод депрессий. Филатов К. В., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 85—86

В условиях платформенных депрессий на формирование солевого состава подземных вод влияют две группы факторов: 1-я группа — геологич., климатич., биогенных и др. факторов, характеризуется внешним приложением и переменно-временным воздействием на систему р-ра, преимущественно в верхнем поясе подземных вод (до эрозионного вреза); 2-я группа — гравитационно-диффузионных факторов — характеризуется постоянством своего воздействия на систему р-ра и является решающей в нижнем поясе подземных вод. В подземном р-ре анионы и катионы распределяются в соответствии с их уд. ионной плотностью: наиболее легкие — HCO_3 и щел. металлы — вверху разреза, ниже — SO_4, в нижних горизонтах — Cl, Br, J, Ca, Mg, Fe, Ba. М. К.

22268. Пластовые воды майкопской свиты Кобыстана и их нодоносность. Агаларов М. С., Уч. зап. Азерб., ун-та, 1955, № 6, 47—51 (рез. азерб.)

Приводится хим. характеристика подземных вод III-го, раздела III + IV-го, IV-го и V-го горизонтов майкопской свиты. Содержание иода в этих горизонтах колеблется в пределах 15—20 *мг/л*. М. К.

22269. Гидрохимические пояса и зоны артезианских бассейнов. Толстихин Н. И., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 83—84

В некоторых артезианских бассейнах (АБ) намечается известная закономерная смена гидрохим. состава подземных вод в вертикальном разрезе и по мере движения от окраин бассейнов к их внутренним частям, зависящая от геологич. истории и гидрогеологич. условий (в том числе климатич. факторов) АБ. Для различных АБ можно выделить шесть главных типов гидрохим. разрезов, среди них, напр.: а) возрастание минерализации с приближением к фундаменту, б) уменьшение минерализации с приближением к фундаменту, в) относительное постоянство конц-ии в вертикальном разрезе и др. М. К.

22270. Основные процессы формирования химического состава подземных вод. Бродский А. А., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 107—110

Гидрохимическая зональность подземных вод (ПВ) обусловливается движением ПВ и взаимодействием ПВ с породами, в течение геологич. времени. Формирование хим. состава ПВ определяется целым рядом взаимосвязанных и взаимообусловленных процессов, среди которых ведущими являются изменение растворяющей способности ПВ, перераспределение ими солей в породе, протекающие в различных геолого-гидрогеологич. условиях. М. К.

22271. Гидрохимическая характеристика хадумского водоносного горизонта Ставропольского поднятия. Корценштейн В. Н., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 771—774

Наряду с характеристикой хим. состава подземных вод хадумского горизонта показана в региональном масштабе зависимость минерализации воды от литологич. состава водовмещающих пород. Подземные воды горизонта характеризуются довольно высоким содержанием иода. М. К.

22272. Химическая характеристика водоносных горизонтов нижнемелового периода. Хаец (Chemiczna charakterystyka poziomów wodnych dolnej kredy. Chajec Władysław), Nafta (Kraków), 1954, **10**, № 6, Biul. inst. naftowego, 5 (польск.)

Дана хим. характеристика глубинных вод нефтеносных районов, полученная отделом рассолов Ин-та нефти на основании 80 анализов. Показано, что хим. состав вод как 1-го, так и 3-го горизонтов нижнего мела приблизительно одинаков; в среднем в *г/л*: сумма солей 20, Cl 10, J 0,012, HCO_3 2, SO_4 0,003—0,3, Ca 0,02—0,7, Mg 0,05—0,07; Na + K 6,8—7,4; уд. в. 1,013—1,016. Степень минерализации вод зависит от тектоники. Н. Л.

22273. О связи относительного ионного состава воды некоторых прудов с минерализацией. Тарасов М. Н., Гидрохим. материалы, 1954, 22, 79—86

Исследованы на отдельных прудах одного из районов Ростовской области эмпирич. связи: а) между содержанием превалирующего аниона SO_4^{2-} и суммой минеральных в-в и б) между суммой минер. в-в и относительным ионным составом (в %% *мгэкв*) за разные годы и разные сезоны. Эти связи остаются характерными и для других 50 прудов того же района, рассмотренных в один сезон. Таким образом, в пределах однородного района, определяя аналитически содержание ионов SO_4^{2-}, можно рассчитывать примерный ионный состав и величину общей минерализации воды прудов. В. К.

22274. Гидрохимия Сюкеевских пещер. Галиев У. З., Кавеев М. С., Любочка В. А., Природа, 1955, № 5, 93—94

Для выяснения условий выщелачивания пород с 1948 г. производились анализы вод Сюкеевских пещер, расположенных на правом берегу Волги в 25 *км* ниже устья Камы. Пробы вод брались из озера в Девичьей пещере, из капежей и из источников в районе пещер. Озеро площадью ~550 $м^2$, через трещиноватые породы имеет гидравлич. связь с Волгой. Величины сухого остатка вод Девичьей пещеры изменяются обратно колебанию уровня Волги; во время паводков минерализация этих вод уменьшается в три раза, причем вода имеет сульфатно-кальциевый состав. Это указывает на усиление выщелачивания гипсов проникающими в пласт слабоминерализованными водами р. Волги. Некоторые воды капежей и источников, в отличие от озерной, содержат в своем составе сероводород; образование последнего связано с взаимодействием сульфатных вод с битуминозными породами. Исследования показали, что в зоне сезонных колебаний уровня подземных вод Сюкеевских пещер в настоящее время идут усиленные процессы выщелачивания. Выше этой зоны происходит сульфатредукция с образованием H_2S, окисление которого ведет к выделению элементарной серы и $CaCO_3$. В. К.

22275. Гидрохимический режим Браславских озер. Цыганков И. В., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1953, вып. 17, 140—147

Произведено гидрохим. исследование 15 озер из Браславской группы, связанных между собой речками или проливами и имеющих общий сток через р. Друйку в Зап. Двину. По минер. составу воды Браславских озер относятся к гидрокарбонатно-кальциевым водоемам; кол-во Ca летом 20—50 *мг/л*, HCO_3 71,4—195,4 *мг/л*; зимой их содержание Ca и HCO_3 выше. Хлориды и сульфаты не превышали 2—5 *мг/л*; Fe обычно 0,1—0,5 *мг/л*, фосфаты и нитраты — десятые и сотые доли *мг/л*, нитриты — тысячные доли *мг/л*. В одном озере мезотрофном с чертами олиготрофии — наблюдается избыток O_2, но у дна ~59%; в других мезотрофных озерах имеет место резкое снижение O_2 у дна до 0,2—2,0 *мг/л*. В глубоких эвтрофных озерах и в ряде мелких эвтрофных озер зимой происходит резкое уменьшение содержания O_2 у дна, но в результате хорошей проточности заморов в этих озерах не бывает. В. К.

22276. Геохимическое изучение озерных вод горы Онтака. Ёкояма (御岳山を中心とする陸水の化學的研究.第1報.横山時秋）,資源科學研究所彙報， Сигэн кагаку кэнкюсё ихо, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1955, № 37, 39—48 (япон.; рез. англ.)

Произведено сравнение результатов хим. анализов различных элементов, растворенных в воде рек, берущих свое начало на горе Онтака, и в воде озер, расположенных на вершине этой горы. Простой дождь не изменяет состава воды. Автор объясняет это тем, что гора покрыта густым лесом. Конц-ия различных элементов в воде озер ниже, чем в реках. После тайфуна в сентябре 1954 г. конц-ия различных элементов в озерах и реках значительно увеличилась. А. Ф.

22277. Химические исследования горячих источников Дого. I. Кодзу, Суга (道後温泉の化學的研究（第1報），高津壽雄，須賀正　夫），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1233—1235 (япон.)

Приводится анализ четырех проб воды горячего источника Дого в Мацуяма. В. К.

22278. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах. Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Тр. Мор. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1955, 5, 71—98

В 1952 и 1953 гг. во время экспедиционных работ в открытой части Черного моря (ЧМ) изучалось распределение в толще воды растворенного O_2, сульфидов, суммы тиосульфатов и сульфитов, производилось определение иодопотребления в верхней части моря, собирались пробы воды для определения сульфатов. Показана практич. возможность определения H_2S в малых объемах воды; установлено тождество содержания H_2S и O_2 в параллельных пробах воды, взятых из одного и того же батометра и различное содержание H_2S в пробах воды с одной и той же глубины, взятых повторно посланными батометрами. Глубина расположения линии одинакового содержания O_2 и H_2S в различных местах моря различна. Максим. толща одновременного сосуществования O_2 и H_2S достигает 50 *м*; нижняя граница кислородной зоны доходит до 196 *м*. Среднее содержание H_2S, а также среднеквадратичные отклонения и коэфф. изменчивости в 1953 г. близки соответствующим величинам для 1924—27 и 1951 гг. (для одних и тех же глубин). Имеется определенное соответствие в распределении в море ниже 300 *м* H_2S и общей массы солей; таким образом распределение H_2S в ЧМ (образующегося главным образом на его дне) вызвано теми же процессами, что и распределение всей солевой массы (т. е. перемешиванием вод). Тиосульфаты и сульфиты найдены в 67% от всего кол-ва исследованных проб и в большинстве случаев содержание их не превышает 1,10 *мг/л*. Величина иодопотребления в верхних слоях ЧМ крайне незначительна $\sim$ 0,04 *мг* O_2 на 1 *л* и содержание легко окисляемых соединений составляет всего 4% от кол-ва органич. в-ва, определяемого перманганатом в нейтр. среде. Содержание SO_4^{2-} в воде ЧМ колебалось от 1,4032 до 1,7147 *г/кг*. До глубины 750—1000 *м* содержание SO_4^{2-} увеличивается (особенно резко в верхнем 200 *м* слое), а ниже ко дну в большинстве случаев уменьшается. Величины сульфатно-хлорного коэфф. уменьшаются от 0,1418 в поверхностном слое до 0,1365 у дна (в океане этот коэфф. = = 0,1395). Изменение сульфатно-хлорного коэфф. по вертикали отражает протекающие в море такие хим. и биохим. процессы, как метаморфизация солевого состава поверхностных вод, восстановление сульфатов (происходящее главным образом у дна), окисление H_2S в промежуточной зоне; оно также свидетельствует и о перемешивании вод. Вычисленное на основе уменьшения SO_4^{2-} кол-во H_2S в придонном слое несколько выше фактически найденного; при этом кол-во восстановленных SO_4^{2-} у дна составляет 2,5% от исходного содержания. К. И.

22279. Фотоколориметрическое определение некоторых ионов в природных водах. Кристалева Л. Б., Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 191—212

Разработан метод фотоколориметрич. анализа природных вод с помощью фотоколориметра ФЭК-2 в кюветах объемом 1,8 *мл*, по методу прямого отсчета по заранее построенным калибровочным кривым, приведенным в статье. Fe^{3+} определялось с салициловой к-той, Al^{3+}— с *о*-оксихинолином, Ca^{2+}—по остаточному розовому цвету $KMnO_4$, прибавленного в избытке к сернокислому р-ру CaC_2O_4, Mg^{2+} с *о*-оксихинолином, K^+— с дипикриламином, Na^+—с цинкуранилацетатом, кремнекислоту — по голубому восстановленному кремнемолибденовому комплексу, SO_4^{2-}— непрямым дифенилкарбазидовым методом. Для каждого определения приведены данные, характеризующие чувствительность метода и величину ошибки. Разработанный метод проверен на искусственно приготовленных смесях и образцах природных вод. Установлено, что метод фотоколориметрич. анализа природных вод на перечисленные ионы не уступает по точности стандартным весовым методам анализа, прост в выполнении, позволяет проводить определения из малых кол-в пробы воды при небольшой затрате времени (1 день на образец воды) и может быть применен в полевых условиях. В. К.

22280. Иод в водах в Прешовске (Чехословакия). **Ярховский, Пацал** (Jod ve vodách na Prešovsku. Jarchovský T., Pácal Z.), Věst. Ustřed ústavu geol., 1954, **29**, № 6, 256—258 (чеш.)

Содержание J определено в 85 образцах родниковых, проточных и минер. вод полярографич. методом Новака. В 5 образцах родниковых вод J содержался в виде следов, 7 образцов имели едва определимые кол-ва, в остальных — $J \leqslant 0,1$ *мг/л*. Обнаружена зависимость между содержанием иодидов и хлоридов. Анализ рассолов из буровых скважин соляного месторождения показал содержание 0,5—5,0 *мг* KJ в 1 *л* с колебаниями даже в одной и той же буровой скважине. При добыче соли из рассола J остается в маточных р-рах в больших кол-вах (до 200 *мг/л*). В. К.

22281. Химический анализ воды артезианских колодцев в связи с постройкой нового водопровода в Триесте. **Доро** (Osservazioni chimiche sulla falda artesiana Bassoisontina in relazione al nuovo acquedotto di Trieste. Doro Bartolomeo), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 2, 51—56 (итал.)

Обследование водоносного пласта и воды артезианских колодцев с санитарно-гигиенической точки зрения (для выяснения пригодности воды для питья и промышленных целей) дало удовлетворительные результаты. Н. Х.

22282. Химический анализ минеральной воды источника Мальга Бондоло. **Кадробби** (Analisi chimica dell' acqua minerale di Malga Bondolo. Cadrobbi Bruno), Boll. lab. chim. provinc., 1954, **5**, № 4, 119 (итал.)

Источник — горный, находится на высоте 1850 *м* над уровнем моря. Течение воды оставляет легкое отложение цвета охры. Дебит 8—10 *л/сек*; т-ра 5°. При хранении вода остается прозрачной. Остаток при 180° 0,0733 *г/л*; pH 7,95; общая жесткость = 1,4 *мг/экв*. Растворенные газы при 0° и 760 *мм* рт. ст. *мл/л*): CO_2 0,22; O_2 4,60; N и инертные газы 10,05. Катионы (*мг/л*): Na^+ 0,92; Ca^{2+} 23,1; Mg^{2+} 3,5; Fe^{2+} 0,467. Классификация: олигоминеральный, двууглекислокальциевый, слегка железистый. Н. Х.

22283. Химический анализ минеральной воды источника Бондоло. Де-Франческо (Analisi chimica dell'acqua minerale di Bondolo cosidetta forte. De Francesco Franco), Boll. Lab. chim. prowinc., 1954, 5, № 4, 120—121 (итал.)

Источник(И) непосредственно выходит из изверженной горной породы типа гранодиорита и биотита с амфиболами. Местность находится вблизи линии контакта с триасовыми известняками. Этими условиями можно объяснить особенности хим. состава воды. Отсутствие H_2S имеет следствием отсутствие постмагматической минерализации сульфидов. Присутствие Fe в И объясняется высоким содержанием Fe и Mg в прилегающей породе и изменением, освобождающим Fe^{2+}. Водоносный слой соприкасается с известняком, захватывая Ca, что подтверждается выходом И из вертикального сброса, ориентированного в направлении известнякового контакта. Дебит 2 *л/мин*; т-ра 5—7°; вода при хранении не мутнеет; по течению оставляет отложения цвета охры; вкус слегка вяжущий; pH 7,6. Присутствуют растворенные газы в *мл/л*: CO_2 0,05; O_2 4,71; N и инертные газы 10,29; катионы в *г/мл* Na^+ 0,85, Ca^{2+} 4,71; Mg^{2+} 0,17; Fe^{2+} 0,42. Отсутствуют Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ и H_2S. В эквивалентном отношении кол-во Fe превышает кол-во Mg, что встречается очень редко. Классификация: олигоминеральный, двуууглекислый, кальциевый, железистый. Н. Х.

22284. Источники воды Эджериа в Риме. Таленти, Борджоли (Le fonti dell'Acqua Egeria (Acqua Santa) in Roma. Talenti Mario, Borgioli Natale), Ann. chimica, 1953, **43**, № 5-6, 365—372 (итал.)

Был проведен хим. анализ воды 3-го источника минерал. вод Эджериа с определениями растворенных газов, осмотич. давления, криоскопич. понижения, электропроводности при 18 и 25°, pH и радиоактивности. Сопоставление результатов с известными анализами воды двух других источников той же местности, приводит к заключению, что все они очень близки по хим. составу и содержат оптимальное для питьевой воды кол-во иона F (около 1 *мг/л*). Вода 3-го источника отличается несколько меньшим содержанием растворенной CO_2 и солей. Т. П.

22285. Микроопределение свинца в воде источников и сточных водах при помощи полярографии и обогащения дитизоном. Де-Франческо (Riconoscimento e microdeterminazione del piombo nelle acque di sorgente e di rifiuto per mezzo dell'arricchimento ditizonico e polarografia oscillografica. De Francesco Franco), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 1, 13—14 (итал.)

0,5 *л* испытуемой воды (I) помещают в делительную воронку емк. 1 *л*, прибавляют 1 *мл* 0,4%-ного р-ра метакрезола, подщелачивают NH_4OH до фиолетовой окраски, прибавляют 10 *мл* 25%-ного р-ра дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде и сильно встряхивают. Р-р должен быть зеленоватым или темномалиновым; переход окраски в яркорозовую указывает на отсутствие избытка дитизона, в этом случае повторяют операцию с другой порцией дитизона, для удаления Pb. Выдерживают до хорошего разделения слоев и сливают р-р дитизона в платиновую чашку (ПЧ), слегка нагреваемую на водяной бане (ВБ). Анализ повторяют с таким же кол-вом I, пока не получат измеримое кол-во экстрагированного Pb. Все порции р-ра сливают в ПЧ и выпаривают; органич. остаток слегка смачивают конц. HNO_3, выпаривают на кипящей ВБ и быстро прокаливают на пламени до появления углистого остатка. Охлажд. ПЧ обмывают несколькими каплями HNO_3, выпаривают на ВБ, золу смывают горячей водой, отфильтровывают, промывают в ПЧ, выпаривают досуха на кипящей ВБ, к остатку прибавляют 1 *мл* 1,5 н. NaOH и помещают в полярограф. Присутствие Pb дает пик на осцилограмме, в отсутствие Pb пика не получается. Для определения 10 *л* I требуется 6 час. при обогащении, составляющем конц-ию 10 000/*л*. Н. Х.

22286. Сообщение о химическом и радиологическом исследовании минеральных вод в районе Шумперка. Йирковский (Zpráva o chemickém a radiologickém vyzkumu minerálních vod v okolí Sumperka. Jirkovský Rudolf), Přírodověd. sbor Ostravského kraje, 1955, **16**, № 1, 140—142 (чеш.)

Сообщение о результатах измерения радиоактивности и содержания H_2S и иода в воде различных источников вблизи Шумперка (Чехословакия). Активность различных источников колеблется от 0,2 до 36 (MJ) единиц махе. Содержание J_2 в одном из источников составляет 0,67 μ *г/л*. Кол-во H_2S в воде в настоящее время заметно уменьшилось. В. С.

22287. Геохимическое изучение минеральных источников района Тохоку. XIII. О группе источников Каватаби. Арии, Нагасава (Geochemical studies on mineral springs in the Tôhoku districts. XIII. On the Kawatabi spring group. Arii Kimio, Nagasawa Sin), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 106—110 (англ.)

Изучался хим. состав группы минеральных источников Каватаби. Т-ра воды варьирует от 31,0 до 58,0°, pH 6,7—7,3, сухой остаток 480—1116 *мг/л*, содержание в *мг/л*: H_2S 0,4—10,9 Fe, 3,5—21,2, Cl 12,7—54,9, SO_4 21,6—114,7, S_2O_3 0,8—24,6, HCO_3 264,5—968,5, CO_2 11,1—165,2, B_2O_3 8,8—20,6. Rn 2,73—5,28 *кюри* $\times 10^{-10}$. Графич. обработка анализов показывает, что наблюдается прямая зависимость между температурой, SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-, и B_2O_3 и величиной сухого остатка воды; для Fe^{2+}, CO_2 и H_2S эта зависимость не соблюдается. Автор приходит к заключению, что главной составляющей в водах источников является восходящая с глубины струя, разбавляемая в различной степени грунтовыми водами. Разбавляющая вода ниже по т-ре и содержит очень мало SO_4^{2-}, Cl^- и HCO_3^-. H_2S и CO_2 также связаны с глубинными водами, но прямой зависимости с сухим остатком не наблюдается в связи с различной скоростью поднятия воды. Fe может находиться как в главной составляющей, так и в грунтовых водах. Состав исследованных вод очень близок к составу вод группы Акайу-Танака. В. К.

22288. Естественное содержание C^{14} в различных веществах из озер с жесткой водой. Диви, Гросс, Хатчинсон, Крейбилл (The natural C^{14} contents of materials from hard-water lakes. Deevey Edward S., Jr, Gross Marsha S., Hutchinson G. E., Kraybill Henry L.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1954, **40**, № 5, 285—288 (англ.)

Сравнительное изучение содержания C^{14} в различных объектах показало, что погруженная растительность, глубоководные илы и HCO_3^- и CO_3^{2-} из воды озер Квичи в штате Нью-Йорк и Зоар в штате Коннектикут, имеющих жесткую воду (123 *мг* HCO_3 в 1 *л*), содержат значительно меньше C^{14}, чем погруженная, и надводная растительность озер штата Коннектикут с мягкой водой, чем древесина березы и дуба и чем надводная растительность озер с жесткой водой, использующая в процессе фотосинтеза CO_2 воздуха. Разница объясняется тем, что в известняках, обусловливающих жесткость озерной воды, содержание C^{14} ниже, и между карбонатами воды и воздухом не установилось изотопич. обменного равновесия углерода, как это наблюдается во всех остальных случаях. В. К.

22289. Непрерывные физико-химические исследования озер Ганцирри и Фаро в течение года. Кризафи (Un anno di ricerche fisico-chimiche continuative sui laghi di Ganzirri e Faro. Crisafi Pietro), Boll. pesca, piscicolt. e idrobiol., 1954, (1955), 9, № 1, 89—115 (итал.; рез. англ., франц.)

Приводятся результаты исследования распределения и сезонных изменений т-ры, солености, растворенного O_2 и pH в солоноватоводных озерах Ганцирри и Фаро. Установлено, что в оз. Фаро это распределение в некоторые дни отклоняется от нормального. Подтверждено наличие H_2S в оз. Фаро (обычно на глубине $>$ 12 *м*) однако распределение его незакономерно. В. К.

22290. Химическая характеристика вод района Курило-Камчатской впадины. Богоявленский А. Н., Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 12, 161—176

Дана подробная химическая характеристика вод района Курило-Камчатской впадины и в частности вод самой впадины по содержанию O_2, PO_4, SiO_2, pH, щел. резерва, NO_2 и частично NO_3. В поверхностном слое по убыли биогенных элементов и CO_2 вычислена продукция данного района за $\sim$ месяц (55 *г* C/*м²*). В теплой промежуточной водн. массе (гл. 200—850 *м*) обнаружены сезонные колебания O_2, PO_4 и pH. По этим колебаниям определена скорость переноса вод теплого промежуточного слоя (2 *см/сек*). Определен коэфф. вертикального обмена (3 *см²/сек*) и вычислена скорость поглощения O_2 в теплой промежуточной водн. массе (0,4 *мл*O_2/*л* в год). Установлено, что воды, заполняющие Курило-Камчатскую впадину (от 3000 до $\sim$10 000 *м*), являются мало трансформированными водами вышележащей придонной водн. массы, что указывает на близкие скорости движения вод в самой впадине и в прилегающем к ней районе. На основании сравнения данных распределения характеристик в Курило-Камчатской и Филиппинской впадинах высказано предположение, что воды в районе Филиппинской впадины являются более старыми, чем в районе Курило-Камчатской. Особенно характерны резкие отличия придонных вод от вышележащей водн. массы — повышение т-ры, снижение солености, снижение на ряде станций конц-ий фосфатов; эти изменения, повидимому, вызваны процессами обмена с верхним слоем осадков. В. К.

22291. К вопросу о химическом составе поливных вод. Тихова Е. П., Тр. Воронежск. ун-та, 1955, 42, № 1, 13—15

Исследован хим. состав поливных вод южной части Воронежской области, которыми орошаются почвы опытных участков. Приведены данные по плотному остатку, pH, основным ионам и биогенным элементам (PO_4^{3-} и NO_3^-) в трех реках и трех прудах. Хим. состав исследованных вод весьма разнообразен, вследствие чего поливные качества неодинаковы. Напр., вода пруда № 1 Ин-та земледелия щелочна, повидимому, за счет карбонатов и бикарбонатов Na и K; в воде р. Токай общая щелочность невелика, а содержание SO_4^{2-} и Cl^- высокое. В. К.

22292. О присутствии лимонной и яблочной кислот в прибрежной морской воде. Креах (Sur la présence des acides citrique et malique dans les eaux marines littorales. Creac'h Paul), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 26, 2551—2553 (франц.)

Приводится метод определения лимонной и яблочной к-т, растворенных в морской воде. 6—10 *л* морской воды, подкисленной 3—5 *мл* HCl (10 н.), упаривают до начала кристаллизации солей. Осаждают SO_4 насыщ. р-ром $BaCl_2$ и после отделения осадка $BaSO_4$ р-р подщелачивают NH_4OH до pH 9,0. Осадок промывают спиртом и обрабатывают 250 *мл* дистилл. воды. Для удаления спирта р-р упаривают до 200 *мл*, выделяют органич. к-ты разбавленной H_2SO_4 и окисляют их р-ром $KMnO_4$ (0,007н.) по методу Пейнода (Peynaud E., Ann. Chim. Anal., 1946, 28, 128) до уксусного альдегида и ацетона. Путем двухкратной отгонки доводят объем дистиллата до 12 *мл*. Уксусный альдегид определяют из объема 4 *мл* по методу Фромажеота и Хейтца (Fromageot C., Heitz P., Mikrochim. acta, 1938, 3, 52). В остатке определяют ацетон иодометрич. методом. В трех пробах морской воды побережья Атлантического океана были определены перманганатная окисляемость в кислой среде и содержание лимонной и яблочной к-т. Если окисляемость в *мг/л* O_2 составляла 2,3—11,8 и 11,4, то содержание лимонной к-ты было 0,025—0,145 *мг/л* и яблочной 0,028—0,277 *мг/л*, т. е. на долю этих к-т приходилась незначительная часть. В. Б.

22293. Определение неорганического азота в поверхностных водах. II. Колориметрическое определение аммиака. Халупа, Вокоунова-Геровова (Stanovení anorganického dusíku v povrchových vodách. II. Kolorimetrické stanovení amoniaku. Chalupa J., Vokounová-Gerovová E.), Českosl. hyg., epidemiol. mikrobiol, imunol., 1955, 4, № 5, 273—279 (чеш.; рез. русс., англ.)

Описан колориметрич. метод определения NH_3 (I) в поверхностных водах с использованием р-ции с фенолом (II) в присутствии $Ca(ClO)_2$ (III). При кол-ве 0,5—15 *мг/л* I, отгоняют I из щел. среды и добавляют к 100 *мл* дистиллата 10 *мл* 8%-ного р-ра II и 10 *мл* р-ра III (3—5% активного Cl). Смесь кипятят в течение 7—10 мин., фильтруют и колориметрируют при 630 *мμ*. Чувствительность метода 0,1*мг/л* I, погрешность $\pm$1,5%. При наличии 0,01—0,5 *мг* I в 1 *л* дистиллата, отгоняют I из 250 *мл* пробы (после прибавления 10*мл* фосфатного буферного р-ра, pH 7,4) и прибавляют к 100 *мл* дистиллата 10 *мл* 8%-ного р-ра II и 10 *мл* р-ра III (5—10% активного Cl). Смесь кипятят в течение 5—7 мин. и после добавления 5 *мл* 2 н. H_2SO_4 экстрагируют индофеноловый краситель при помощи 5 *мл* $CHCl_3$. Из 4 *мл* хлороформного экстракта переводят краситель в 4 *мл* 0,5 н. NaOH или KOH и колориметрируют при 630 *мμ*. Чувствительность метода 0,004 *мг/л* I, погрешность $\pm$10%. Сообщение 1, РЖХим, 1956, 13233. Н. Т.

22294. Объемный метод определения сульфатов в природной воде. Казьмин А. И., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 38—40

См. РЖХим, 1955, 28763.

22295. Методы измерения электропроводности в применении к анализу вод. Крюков П. А., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 29—30

Краткая информация относительно аппаратуры для измерения электропроводности в лабор. и полевых условиях при анализе вод. См. также РЖХим, 1955, 21043. В. С.

22296. Изучение воды для исследовательских целей. Чилингар (Wazer study as exploration aid. Chilingar George V.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 4, B119, B121 (англ.)

Обзорная статья. Т. Г.

22297 К. Методы химического анализа минералов и горных пород. Том 2. Железные руды, титаномагнетиты и хромиты. Пономарев А. И., М., Изд-во АН СССР, 1955, 344 стр., илл. 14 р. 80 к.

22298 Д. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Бочкарев П. Ф. Автореф. дис. докт. хим. н., Ростовск-н/Д. ун-т, Гидрохим. ин-т, АН СССР, Ростов-на/Д., 1955

22299 Д. Катионный обмен и солевой состав жидкой фазы почв. Орлов Д. С. Автореф. дисс. канд. биол. н., МГУ, М., 1955

22300 Д. Об изменении изотопного состава радиоэлементов в природных объектах в процессе миграции.

Хайдаров Г. З. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Казахск. ун-т, Алма-Ата, 1955

См. также: Разделение изотопов 21895. Структура и состав минералов 21749, 21750. Анализ минералов, руд, почв и пород и природных вод 22644, 22684, 22686, 22697, 22709, 22710, 22719, 22728, 22729, 22730, 22736, 22750, 22765, 22766, 22771, 22772, 22879, 23288, 23306. Новые элементы и минералы 21848, 22180. Др. вопр. 21552, 21851, 21852.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

22301. Строение реактива Гриньяра из 6-хлор-2,2, 6-триметилциклогексанона. Бхаруча, Коэн, Райт (Structure of the Grignard reagent from 6-chloro-2,2, 6-trimethylcyclohexanone. Bharucha K. R., Cohen H. L., Wright George F.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 7, 1097—1108 (англ.)

Проверено высказанное ранее (Bell, Strickland, Wright, J. Organ. Chem., 1951, **16**, 1742) предположение об ионном характере пространственно экранированного 6-магнийхлор-2, 2, 6-триметилциклогексанона (I). При наличии ионной структуры оптич. активный I в р-ре *d*-2,3-диметоксибутана (II) должен давать оптически неактивные продукты взаимодействия с C_2H_5OH, CO_2 и O_2. С целью сравнения оптической активности (ОА) продуктов проведено расщепление 2, 2, 6-триметилциклогексанона (III) с помощью хлоргидрата 3-(1-фенилэтил)-семикарбазида (IV), причем был выделен диастереоизомер III с $[\alpha]_D^{23}$ +12,42±0,05°. При взаимодействии I с C_2H_5OH в C_6H_6 + II получается III с $[\alpha]_D^{23}$ + 0,31 ± 0,02°. Обработка I в C_6H_6 + II CO_2 также дает ОА 6-карбокси-2,2,6-триметилциклогексанон (V) и III. ОА V теряется при декарбоксилировании, но сохраняется при метилировании. С целью идентификации продуктов окисления I был заранее синтезирован 6-окси-2,2,6-триметилциклогексанон (VI). Для этого 6-хлор-2,2,6-триметилциклогексанон (VII) превращали в 6-циано-2,2,6-триметилциклогексанон (VIII). VIII с CH_3ONa давал 6-ацетамидо-2,2,6-триметилциклогексанон (IX). VI при действии CH_3ONa дает 6-метокси-2,2,6-триметилциклогексанон (X). Обработкой X 2,4-динитрофенилгидразином или водн. семикарбазидом получали соответственно 2, 4-динитрофенилгидразон VI (XI) или семикарбазон VI. XI при действии H_2SO_4 превращается в 2,4-динитрофенилгидразон 6-метилен-2,2-диметилциклогексанона (XII — кетон) XII так же получается при отщеплении HCl от VII в пиридине. При действии O_2 на I образуются VI и III. Установлено, что VI имеет ОА, однако максимума его ОА определить не удалось. III, полученный при окислении I, оптически неактивен, вследствие, повидимому, нарушения конфигурации и стадии промежуточного образования перекиси III. Оптически неактивные III и VI получаются при окислении соответствующего I Li-органич. соединения в C_6H_6 + II. Авторы объясняют неактивность III и VI в этом случае отсутствием координации органич. аниона с оптически активной реакционной средой. На основании приведенных фактов авторы приписывают I строение гексаковалентного аниона, построенного по типу диэфиратов дигалоиддиорганомагниевых соединений. Р-р 0,0165 моля III в 25 *мл* C_2H_5OH обрабатывали конц. водн. р-ром 0,0168 моля оптически активного IV и 0,0165 моля $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Кипячение (4 часа) и выдержка при 4° (12 час.) дали 3(1-фенилэтил)-семикарбазон III (XIII), выход 0,95 *г*, т. пл. 118—119,5° (дважды из сп.), $[\alpha]_D^{23}$ — 127° (в $CHCl_3$). XIII омыляли с 10 *г* $(COOH)_2$ в 50 *мл* воды, 15 мин. Выделяли III, выход 0,4 *г*, т. кип. 181—183°, $[\alpha]_D^{23}$ + + 12,42 ± 0,05° (в 45%-ном сп.). Из семикарбазона III (т. пл. 208—210°) омылением получали III с $[\alpha]_D^{23}$ + 12,36± ± 0,04°; Оксим III. т. пл. 102—103°, $[\alpha]_D^{23}$ + 12, 56 ± ± 0,08° (в сп.). Р-р 0,46 *г* Na в 10 *мл* абс. CH_3OH кипятили 3 часа с 0,01 моля VII; выход неочищ. X, 51%, т. кип. 185—186° / 755 *мм*. Обработкой р-ра 0,21 *г* X, 0,22 *г* хлоргидрата семикарбазида и 0,16 *г* CH_3COONa в 1 *мл* CH_3OH (12 час.) получали семикарбазон VI, т. пл. 179,5° (из CH_3OH). XI получали из 0,08 *г* X; выход XI 0,07 *г*, т. пл. 224—225° (из 95%-ного сп.). Нагревание (3 часа) XI (0,05 *г*) с 1 *мл* абс. CH_3OH и 0,05 *мл* конц. H_2SO_4 дает 2,4-динитрофенилгидразон X, т. пл. 126—128°. Р-р 0,05 моля VII в 25 *мл* безводн. пиридина кипятили 2 часа, выход неочищ. XII, 73%, т. кип. 63—65° / 10 *мм*, n_D^{20} 1,47215, d_4^{20}0,950. 2,4-Динитрофенилгидразон XII, т. пл. 155—155,5° (из сп.); идентичен продукту, полученному нагреванием XI с конц. H_2SO_4 (50°). 2-часовое кипячение XI (0,05 *г*) с 0,1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *мл* CH_3COOH дает, повидимому, 2,2,6-триметил-Δ^5-циклогексанон, т. пл. 161°. Строение XII подтверждено изучением продуктов его озонирования и окислением XII $KMnO_4$. Р-р 0,016 моля VII в 10 *мл* ацетона кипятили 12 час. с 0,017 моля KCN. После отгонки р-рителя, разбавления водой, извлечения эфиром и перегонки получали VIII, выход 68%, т. пл. 7—8°, т. кип. 98° / 13 *мм*, n_D^{20} 1,4561. Из 0,003 моля VIII, 0,14 *г* Na в 5 *мл* CH_3OH (кипячение 15 час.) с последующим добавлением 1,5 *мл* воды (кипячение 8 час.) и 4 *мл* 40%-ной водн. щелочи (кипячение 18 час.) получали IX, выход 0,18 *г*, т. пл. 144—145° (из петр. эф.). Синтез I. К р-ру 0,5 *г* VII в 5 *г* II (реакция в токе N_2) прибавляли 0,7 *г* сублимированного Mg и затем, в теплый р-р 4,3 *г* VII в 30 *мл* C_6H_6 (в течение 1 часа), перемешивали 30 мин.; выход I 90%. К 0,27 моля р-ра I прибавляли 0,05 моля C_2H_5OH в 10 *мл* C_6H_6, размешивали 20 мин., подкисляли CH_3COOH, выход неочищ. III 2,7 *г*, т. кип. 140—190°); семикарбазон III, т. пл. 207—209°. Омыление семикарбазона III с фталевой к-той привело к III, т. кип. 181—183°, $[\alpha]_D^{23}$ + 0,31 ± 0,02°. Оксим III, $[\alpha]_D^{23}$ + 0,32 ± 0,03° (в сп.). В 0,027 *экв* I в смеси с 7 *мл* II, 15 *мл* C_6H_6 и 20 *мл* $C_6H_5CH_3$ пропускали сухой CO_2 (баня с сухим льдом) в течение 4 час. и выдерживали 10 час. при 20°; получали III, выход 16%, и V, выход 41%, т. кип. 108—109°, т. пл. 19,5—20,5°, n^{20} 1,4591, d_4^{20} 1,025, $[\alpha]_D^{22}$ + 5,83 ± 0,01°. Декарбоксилирование V дало III, выход 27%; оптически неактивный. Пропусканием (8 час.) O_2 в р-р 0,024 *экв* I в 7 *мл* II и 25 *мл* C_6H_6 получали, после удаления р-рителя и подкисления 35 *мл* 8%-ной HCl, III, выход 14%, а также VI, выход 60%, т. кип. 86—87° / 14 *мм*, n_D^{20} 1,4622, d_4^{20} 0,992; семикарбазон VI, т. пл. 178—179° (разл., из сп.), $[\alpha]_D^{21}$ + 0,50° ± 0,09° (в пиридине). В другом опыте получили смесь двух продуктов, из которой выделен III в виде семикарбазона и VI,

т. кип. 200—205° / 750 *мм*, $[\alpha]_D^{23}$ — 2,24 ± 0,04°, **VI** загрязнен хлорсодержащим в-вом. При перемешивании (5 мин.) 10,8 *г* **II**, 10 *мл* C_6H_6 и 1 *г* **VII** с 0,9 *г* Li с последующим прибавлением 3,8 *г* **VII** в 30 *мл* C_6H_6 и перемешивэнием 12 час. получали р-р Li-органич. соединения с выходом 95%. Последнее с C_2H_5OH дает **III**, выход 29%; оптически неактивный, с O_2 дает 2,2% **III** и 23% **VI**. Оба оптически неактивны. 2-бутиллитий с CO_2 в р-ре **II** и петр. эфира дает 2-метилмасляную к-ту с $[\alpha]_D^{23}$ — 0,16 ± 0,02°. В. А.

22302. Строение четвертичных солей триазола. Даффин, Кендалл, Уолдингтон (Structure of triazole quaternary salts. Duffin G. F., Kendall J. D., Waddington H. R. J.), Chemistry and Industry, 1954, № 47, 1458—1459 (англ.)

Исследование продуктов расщепления щелочью иодметилатов 1,3,5-триметил-1,2,4-триазола (**I**) и 1-фенил-3,5-диметил-1, 2, 4-триазола (**II**) показало, что вопреки литературным данным (см. РЖХим, 1955, 18776) четвертичные соли этих оснований образуются по атому азота триазола в положении 4, а не 2. Кипятят **I** с 50%-ным КОН, получают 28% CH_3NH_2 и 54% сульфата метилгидразина, аналогично из **II** получают 33% CH_3NH_2 и 45% фенилгидразина. 3, 4, 5-Триметил-4,1,2 триазол дает тригидрат, т. пл. 94° (из воды); безводн. основание, т. пл. 178° (из бзл.), гигроскопично. Е. С.

22303. Триазины. X. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния 1, 3,5-триазина. Губо, Ян, Крейцбергер, Грундман (Triazines. X. The infrared and Raman spectra of 1, 3,5-triazine. Goubeau Josef, Jahn Eva L., Kreutzberger Alfred, Grundmann Christoph), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1078—1081 (англ.)

Для доказательства строения соединения (**I**), которому ранее (РЖХим, 1955, 5636) была приписана структура 1, 3, 5-триазина, получены ИК-спектры и спектры комб. расс. **I** и ряда родственных циклич. соединений: 2, 4, 6-триметил- и 2, 4, 6-триэтил-1, 3, 5-триазинов и хлорида циануровой к-ты в р-рах CCl_4 и CS_2. Близкое соответствие всех полученных спектров и отсутствие частот тройных связей подтверждает структуру 1, 3, 5-триазина. В этом случае молекула **I** имеет симметрии D_{3h}, а наблюдаемые частоты могут быть отнесены следующим образом (в $см^{-1}$): 536 (E'''), 594 (E'), 676 (E'), 735 (A_2''), 921 (E''), 991 (A_1'), 1133 (A_1'), 1170 (A_2''), 1404 (E'), 1560 (E'), 3025 (E'), 3046 (A_1'). Число наблюдаемых частот хорошо соответствует правилам отбора. Значения частот приближаются к аналогич. частотам ароматич. кольца (991 в **I** и 992 $см^{-1}$ в бензоле и др.). Приведены кривые поглощения в области 650—5000 $см^{-1}$. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 6837. Ю. Е.

22304. К изучению стереохимии системы тетралина. Кишш, Кобор (Adatok a tetralinváz sztereokémiájához. Kiss József, Kóbor Jenö), Vegyipari kut, közl., 1954, **4**, 277—280 (венг.; рез. русс., англ.)

См. РЖХим, 1955, 45768.

22305. Химические эффекты, сопровождающие водородную связь. III. Блатт (Chemical effects accompanying hydrogen bonding. III. Blatt A. H.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 591—602 (англ.)

Изучено хим. поведение *анти*- и *син*-оксимов 2-окси-4,5-диметилбензофенона (**Iа** и **Iб**), 2-окси-3,5-дибромбензофенона (**IIа** и **IIб**) и 2-окси-5-бромбензофенона (**IIIа** и **IIIб**). Полученные данные, а также данные, опубликованные автором ранее, о хим. свойствах *анти*- и *син*-оксимов 2-окси-5-метилбензофенона (**IVа** и **IVб**) и 2-оксибензофенона (**Vа** и **Vб**), показывают, что *анти*- и *син*-оксимы ведут себя по-разному: *син*-оксимы при действии на них PCl_5 и $C_6H_5SO_2Cl$ превращаются в анилиды салициловых к-т (**А**), а *анти*-оксимы в тех же условиях образуют бензоксазолы (**Б**).

Iа — Vа; Iб — Vб; А; Б; VI R = R′ = H, R″ = CH_3; Г

Iа R = H; R′ = R″ = CH_3; **Iб** R = H, R′ = R″ = CH_3; **IIа** R = R″ = Br, R′ = H; **IIб** R = R″ = Br; R′ = H; **IIIа** R = R′ = H, R″ = Br; **IIIб** R = R′ = H; R″ = Br; **IVа** R = R′ = H, R″ = CH_3; **IVб** R = R′ = H, R″ = CH_3; **Vа** R = R′ = R″ = H; **Vб** R = R′ = R″ = H

Автор считает, что р-ция протекает согласно схеме:

$$\underset{\text{NOH}}{\overset{\|}{\text{R}-\text{C}-\text{R}}} \overset{\text{H}^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{NOH}_2}{\overset{\|\ +}{\text{R}-\text{C}-\text{R}}} \rightarrow \underset{\text{R}-\text{NB}}{\overset{\|}{{}^+\text{C}-\text{R}}} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \underset{\text{RN}}{\overset{\|}{\text{HO}-\text{C}-\text{R}}} + \text{H}^+$$

Ион **В**, образовавшийся из антиоксимов способен, внутримолекулярно превращаться в **Б** с потерей H^+. Ацетаты *син*-оксимов в водн. спирте в присутствии Na_2CO_3 или NaOH образуют *син*-оксимы и этилацетат, который гидролизуется. Ацетаты *анти*-оксимов в тех же условиях в присутствии NaOH образуют *анти*-оксимы и этилацетат, а в присутствии Na_2CO_3 — **Б** и ацетат-ион. Автор считает, что в эфирах *анти*-оксимов в зависимости от основности среды меняется место разрыва связей от действия Na_2CO_3 рвется связь N — O, от действия NaOH рвется связь O — ацил. На направление разрыва связей влияют также сила к-ты, образующей эфир, и пространственные препятствия. 2, 4, 6-Триметилбензоат **IVа** в присутствии NaOH или Na_2CO_3 образует бензоксазол (**VI**). 2, 4, 6-Триметилбензоат **IVб** в тех же условиях не реагирует. Под действием щелочи *анти*-оксимы переходят в *син*-оксимы. Автор объясняет это превращение образованием промежуточного двухзарядного иона (**Г**), отталкивание отрицательных зарядов в котором способствует его превращению. Подтверждение этому автор видит в том, что метиловый эфир *анти*-оксима **IVа** такому превращению не подвергается, вероятно, вследствие неспособности образовать двухзарядный ион. Для синтеза **IVа** к охлажд. реакционной смеси, полученной из р-ра 0,4 моля 85%-ной КОН в 115 *мл* воды и 0,1 моля 2-окси-5-метилбензофенона, прибавляют 0,2 моля $NH_2OH \cdot HCl$. Через 20 час. прибавляют 3 н. HCl. Небольшую примесь **IVб** отмывают 100 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3. Чистый **IVа** получают с выходом 80—85%, т. пл. 137—138° (из бзл. + лигр.). Превращение **IVа** в **IVб** лучше всего проходит при растворении 10 *г* **IVа** в 50 *мл* 3 н. CH_3ONa. Через 75 час. при 20° прибавляют 100 *мл* воды и 100 *мл* разб. HCl (1 : 5); выход **IVб** 92—96%, т. пл. 134—136°; с ацетатом меди не дает осадка. Для получения **Iа** 0,015 моля 3,4-диметилфенилбензоата нагревают с 25 *г* безводн. $AlCl_3$ до начала р-ции (100°), затем до 140°, разлагают 75 *г* льда и 75 *мл* конц. HCl. Выход чистого 2-окси-4,5-диметилбензофенона 66%, т. пл. 110—111°. **Iа** получают с выходом 95%, т. пл. 141—142°. **Iа** образует Cu-производное, при действии NaOH или CH_3ONa превращается в **Iб**, т. пл. 155—156°, под действием PCl_5 или $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине дает бензоаксазол, при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ образует ацетат (**VII**), т. пл. 107—108°. При обработке р-ра 1,0 *г* **VII** в 50 *мл* теплого спирта, 10 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3 с последующим прибавлением 50 *мл* воды выпадает **VI**, выход

90%, т. пл. 167—168°. Ацетат **Iб** обработкой 5%-ным NaOH или 5%-ной Na_2CO_3 полностью превращается в **Iб**. Попытки ввести **Iб** в р-цию бекмановской перегруппировки не удались. Для получения **IIIa** синтезируют 2-окси-5-бромбензофенон (т. пл. 111—112°) из *n*-бромфенилбензоата и $AlCl_3$; выход **IIIa** колич., т. пл. 155—156° (из бзл. + лигр. и водн. сп.). **IIIa** образует Cu-производное, при обработке PCl_5, $C_6H_5SO_2Cl$, или полифосфорной к-той дает **Б**. При действии $(CH_3CO)_2O$ **IIIa** превращается в ацетат (т. пл. 115—116°), который при обработке 5%-ным NaOH вновь превращается в **IIIa** (выход 87%), а 5%-ным р-ром Na_2CO_3 в **Б**, выход 90%, т. пл. 110—111°. **IIIa** обработкой CH_3ONa превращают в **IIIб** (выход 95%, т. пл. 172—173°), не дающий Cu-производных. При действии на **IIIб** PCl_5 или полифосфорной к-ты выделен **А**, т. пл. 224—225°. При обработке **IIIб** $(CH_3CO)_2O$ образуется ацетат (т. пл. 176—177°), при действии 5%-ного р-ра Na_2CO_3 или NaOH, переходящий в **IIIб** (85%). Для синтеза **IIa** хлорангидрид 2-окси-3,5-дибромбензойной к-ты превращают действием $AlCl_3$ в 2-окси-3,5-дибромбензофенона, выход 43% (расчет на к-ту), т. пл. 121—122°. Из кетона **IIa** образуется количественно, т. пл. 201—202° (с разл.). **IIa** также образует Cu-производное, обработкой $(CH_3CO)_2O$ превращается в ацетат (т. пл. 159—160°), который при действии 5%-ного NaOH превращается в **IIa** (выход 90%), при действии 5%-ного р-ра Na_2CO_3 образует **Б** с выходом 90%, т. пл. 175—176°. **IIa** обработкой PCl_5, $C_6H_5SO_2Cl$ или полифосфорной к-ты переходит в **Б**, при кипячении 7 час. с CH_3ONa образуется **IIб** (т. пл. 170—171°, нечеткая) (из хлф. и лигр.), дающий Cu-производное. При обработке **IIб** полифосфорной к-той получают **А** (т. пл. 137—138°). При действии $(CH_3CO)_2O$ на **IIб** образуется ацетат (т. пл. 155—156°), который при действии 5%-ного NaOH или Na_2CO_3 полностью переходит в **IIб**.

З. П.

22306. Ориентирующее влияние заместителей в бензольном кольце. Варшни (Directive influence of substituents in the benzene ring. Varshni Yatendra Pal), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 9, 465—466 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 3643.

22307. S_N-Механизм реакций ароматических соединений. V. Галогены в качестве заместителей. Хэпполетт, Миллер (The S_N mechanism in aromatic compounds. V. Halogen substituents. Heppolette Robert L., Miller Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 17, 4265—4268 (англ.)

Изучена кинетика замещения хлора на OCH_3 в соединениях типа 3-NO_2-4-ClC_6H_3X (I), (где X = H, F, Cl, Br, J) в р-ре сухого метанола с целью установления влияния X на скорость р-ции. I (X = F) обменивает одновременно с Cl также и F, приблизительно с одинаковой скоростью, но путем расчета удается выделить кинетич. константы для обмена Cl. Для разных X найдены следующие значения энергии активации (E, *ккал/моль*) и фактора частоты (lgB): H, 23640; 10,39; 24420, 10,87 Cl, 22600, 10,83 ± 0,12; Br, 24550, 12,18, 24000, 11,87. Если *м*-NO_2 заменить *o*-NO_2-группой, активизирующая сила заместителя X возрастает для замены F. Для р-ций S_N влияние галогена в пара-положении в ядре бензола складывается из индуктивного $[-J]$ и мезомерного $[+M]$ эффектов. Порядок $+M$-эффектов для галогенов: F>Br>J>Cl, но для результирующего эффекта $-J+M$ J>Br>Cl>F≃≃H. Для р-ций замены F и Cl факторы *B* и *E* одинаково важны; для Br и J *B* имеет большее значение. Сопоставляя относительные эффекты заместителей в различных соединениях и р-циях, авторы вычислили значение $+M$-эффектов для Cl, Br и J. Сообщение IV см. РЖХим, 1954, 26940.

З. С.

22308. S_N-Механизм реакций ароматических соединений. VI. Карбонильные и нитрильные заместители. Миллер (The S_N mechanism in aromatic compounds. VI. Carbonyl and nitrile substituents. Miller Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, 448—450 (англ.)

Изучалась кинетика замещения атома Cl на OCH_3-группу в среде абс. CH_3OH для соединений типа 3-NO_2-4-ClC_6H_3X, где X = H (**I**), COONa (**II**), $CONH_2$ (**III**), $COOCH_3$ (**IV**), $COCH_3$ (**V**), COC_6H_5 (**VI**), CHO (**VII**), CN (**VIII**). Р-ция проводилась при т-рах от 25 до 100°, прекращение р-ции достигалось добавлением определенного кол-ва HCl (к-ты), обратным титрованием определялась глубина р-ции. Р-ция бимолекулярна. Ниже перечисляются значения энергии активации (*E*) и логарифмы предэкспотенциального множителя (lg *B*): **I** 23 640, 10,39; **II** 21 460, 9,77; **III** 21 300, 11,21; **IV** 18 260, 9,94; **V** 18 730, 10,37; **VI** 18 140, 10,11; **VII** 25 210, 14,81; **VIII** 25 630, 15,19. За исключением **VII** и **VIII** реакционная способность остальных соединений согласуется с относительной электроотрицательностью заместителей $COC_6H_5>COCH_3>COOCH_3>CONH_2>COO^-$. Активация для первых пяти членов ряда объясняется понижением *E*, вызываемым сильным отрицательным индукционным и таутомерным эффектом замещающих групп. Значительное различие между **II** и **III**, с одной стороны, и между **III** и **IV**, **V** и **VI**, с другой, связывается с +-мезомерным эффектом в COO^- и $CONH_2$.

И. Б.

22309. Влияние нитрогрупп на реакционную способность галогенов в ароматических соединениях. Часть II. Беван, Бай (The influence of the nitro-group on the reactivity of aromatic halogens. Part II. Bevan C. W. L., Bye G. C.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3091—3094 (англ.)

Определены константы скорости (при 49—55°) и параметры ур-ния Аррениуса для р-ции моно- и динитрофторбензолов с метилатом натрия в CH_3OH. Перечисляются заместители в фторбензоле предэкспоненциальный множитель *B* и энергия активации *E* в *ккал*: H, 13,0, 36,4; 3-NO_2, 12,8, 28,9±±0,3; 2-NO_2, 10,7, 19,9 ±± 0,2; 4-NO_2, 11,0,20,1 ± 0,2; 3,5-$(NO_2)_2$, 12,3, 21,7±±0,2; 2,4-$(NO_2)_2$, 10,1, 12,3 ± 0,3. На основании того, что *B* больше для мета-замещ. нитро- и динитрофторбензолов, чем для орто-, пара- и 2,4-замещенных, сделано заключение о течении этой р-ции через хиноидный переходный комплекс (*A*). Часть I см. J. Chem. Soc., 1951, 2340.

А. Я.

22310. Скорость реакции некоторых замещенных *o*- и *n*-хлорнитробензолов с пиперидином. Бриё, Дёлофё (The reaction velocity of some substituted *o*-and *p*-chloronitrobenzenes with piperidine. Brieux Jorge A., Deulofeu Venancio), J. Chem. Soc., 1954, July, 2519—2522 (англ.)

Изучено влияние групп CH_3, OCH_3 и OC_2H_5 в монозамещ. хлорнитробензолах: 2-Cl-5-$NO_2C_6H_3R$ (**I**), 2-NO_2-5-ClC_6H_3R (**II**), 2-Cl-3-$NO_2C_6H_3R$ (**III**), 3-Cl-4-$NO_2C_6H_3R$ (**IV**), 3-NO_2-4-ClC_6H_3R (**V**) 2-NO_2-3-ClC_6H_3R (**VI**) на скорость р-ции этих соединений с пиперидином при 100° в C_6H_6 по схеме: $NO_2C_6H_3$ (R) Cl + $2C_5H_{10}NH \rightarrow NO_2C_6H_3(R)NC_5H_{10}$ + $C_5H_{10}N \cdot HCl$. Определены константы скорости р-ции для **I** — **VI** при R = CH_3, OCH_3, OC_2H_5, а также для *o*- и *n*-хлорнитробензолов. Механизм р-ции и влияние заместителей на скорость обсуждены на основе представления о течении р-ции через промежуточный хиноидный комплекс. Электроноотталкивающие группы в орто-положении к гало-

иду понижают способность соединения к нуклеофильному замещению. Заместители с ^{+}M-эффектом в орто-положении к NO_2-группе затрудняют р-ции из-за сопряжения с NO_2-группой и вместе с тем облегчают отщепление галоида-иона в этом комплексе. В III имеет место первичный стерич. эффект, который оценен из отношения констант скоростей, k_V/k_{III}, имеющего значения: для R = CH_3 27,4; OCH_3 0,236 и OC_2H_5 0,246. А. Я.

22311. **Активация нуклеофильного замещения хлора метоксидным ионом в 2-нитрохлорбензолах и 2,6-динитрохлорбензолах, замещенных в положении 4. Баннетт, Мо, Кнутсон** (Activation of the nucleophilic displacement of chlorine from 4-substituted 2-nitrochlorobenzenes and 4-substituted 2,6-dinitrochlorobenzenes by methoxide ion. Bunnett J. F., Moe Henry, Knutson David), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 15, 3936—3939 (англ.)

Определены скорости р-ции CH_3ONa с 2-нитрохлорбензолами, замещ. в положении 4 (I), и 2,6-динитрохлорбензолами (II) с целью установления влияния природы заместителей на эту р-цию. Активирующее действие заместителей в положении 4 на скорость р-ции представлено двумя рядами (в скобках даны константа скорости при 45,0° в *лмоль*$^{-1}$, *мин*$^{-1}$, ΔE *ккал/моль* и $\Delta s_{\neq}$ *кал/градус*): для I : NO_2 (8,71; 16,8; —11,3)>CH_3SO_2 (1,15; 18,6; —9,7)>$(CH_3)_3N^+$ (0,428; 20,3; —6,3)>CH_3CO (0,142; 19,1; — 12,3)>CF_3(0,0803; 20,4; —9,6)>$C_6H_5N_2$ (0,0407; 19,1, —15,2) и для II: Cl (2,29; 17,2; —12,9)> >C_6H_5 (0,461; 18,4, — 12,6)>H (0,292; 18,0; —14,6)> > CH_3(0,0440; 20,1; —11,9) > OCH_3(0,0043; —22,7?); (—8,4). Высокая энтропия переходного комплекса для 4-$(CH_3)_3N^+$-II связывается с участием полярных молекул в р-ции, а ненормально низкие значения ее для 4-$C_6H_5N_2$-II объясняются структурой переходного комплекса. Ур-ние Хамметта для lg*K*, соблюдается за исключением 4-$(CH_3)_3N^+$-II, σ которой лежит выше прямой, имеющей для других заместителей ρ + 3,97. Для р-ции II с CH_3ONa ур-ние Хамметта справедливо для заместителей Cl, C_6H_5, H,CH_3. Значения σ для OCH_3 4-CH_3O-II лежат ниже прямой этого ур-ния. Т-ры плавления выделенных продуктов р-ции: 3-нитро-4-метоксибензотрифторид, 47—49°; 3-нитро-4-метоксидифенил, 104-105°; 3,5-динитро-4-метоксибифенил, 141—142°; 2,6-динитро-4-метиланизол, 123—124°; 2,6-динитроанизол, 117—119°, 4-хлор-2,6-динитроанизол, т. пл. 64—65°; 1,4-диметокси-2,6-динитробензол, т. пл. 109—111°. Одно из исходных в-в — 4-хлор-3,-5-динитротолуол было приготовлено нагреванием 70 *г* 2,6-динитро-4-метилфенилпиридиниевой соли *n*-толуолсульфокислоты с 600*г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 1000 *мл* капроновой к-ты, выход 54%, т. пл. 117—118°. А. Я.

22312. **Влияние заместителей на образование халконов. Селл, Байус** (Adatok a helyettesítok hatásához a kalkonképzödésnél. Széll Tamás, Bajusz Sándor), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 8, 235—236 (венг.)

Установлено, что заместители в бензольном кольце ацетофенона благоприятствуют образованию халконов при взаимодействии замещ. ацетофенонов с C_6H_5CHO в следующем порядке: 2-NO_2>4-NO_2>3-NO_2 (в CH_3OH в присутствии $NaOCH_3$); 3-OH>2-OH>4-OH (в водн. CH_3OH в присутствии NaOH); 2-OH-4-NO_2>2-OH-5-NO_2>4-OH-3-NO_2 (в воде, в присутствии NaOH); 2-OH-4-NO_2>2-OH-5-NO_2>3-OH>3-NO_2 (в воде). 2-Окси- и 4-оксиацетофеноны не реагируют с C_6H_5CHO в водн. среде. Такое влияние заместителей находится в согласии со следующим механизмом р-ции: $ArCOCH_3 + B \rightleftarrows ArCOCH_2^- + BH$; $ArCOCH_2^- + C_6H_5CHO \rightarrow ArCOCH_2CH(-O^-)C_6H_5 \xrightarrow{BH} ArCOCH_2CH(OH)C_6H_5 + B$, где B — основный катализатор. Р-ция оксинитроацетофенонов и оксиацетофенонов с C_6H_5CHO в воде проведена по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 2076). Во всех случаях сравнение влияния заместителей сделано по выходу неочищ. халкона, полученному в стандартных условиях с введением поправки на растворимость халкона в реакционной смеси. И. А.

22313. **Четвертичные аммониевые соли. III. Образование и разложение солей *n*-ароилфенилэтилдиметиламмония. Фахим, Баддар, Галаби** (Quaternary ammonium salts. Part III. The formation and decomposition of *p*-aroylhenylethyldimethylammonium salts. Fahim Hussein A., Baddar Sawzy G., Galaby Mahmoud A.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 317—319 (англ.)

Показано, что легкость образования солей *n*-ароилфенилдиметилэтиламмония $[RC_6H_4COC_6H_4N(CH_3)_2(C_2H_5)]^+X^-$(I) из соответствующих N-*n*-ароилфенилдиметиламинов (II) и этилсульфата (III) зависит от природы и положения заместителей в *n*-ароильной группе II. Относительную легкость образования I (R=*n*-CH_3, X= $SO_4C_2H_5$) авторы объясняют ослаблением —*M*-эффекта карбонильной группы в II и +*J*-эффектом и, возможно, гиперконъюгационным эффектом *n*-CH_3-группы. Термич. разложение I (X = J) приводит к N-*n*-ароилфенилэтилметиламинам $RC_6H_4COC_6H_4N(CH_3)(C_6H_5)$ (IV), а в случае I (R = *o*-Br) к N-*o*-бромбензоилфенилдиметиламину (V). Разложение I действием CH_3ONa в спирте протекает, повидимому, по S_N 2-механизму и приводит к смеси IV и *n*-ароиланизолов $RC_6H_4COC_6H_4OCH_3$ (VI). Образование VI объясняют наличием в I двух положительных центров (N и $C_{(1)}$ арильного ядра); соотношение IV и VI обусловливается относительной электронной плотностью этих центров. Уменьшение кол-в образующихся IV (R=Br) при разложении I (R = Br) в ряду *o*-Br>*м*-Br>*n*-Br объясняют проявлением —*J*-эффекта Br. I (R-*м*-$COCH_3$) при действии CH_3ONa дает только IV (R-*м*-$COCH)_3$, что объясняется слабым—*J*-эффектом *м*-$COCH_3$-группы, не влияющим на C-атом, связанный с атомом N, в I. По описанной методике (J. Chem. Soc., 1950, 3529) из I (R = H, X = $C_2H_5SO_4^-$) (115—120°, 5 час.) синтезирован I (R = H, X=пикрат), выход 95%, т. пл. 175—176° (из сп.). Сходным образом из I (X = $C_2H_5SO_4$) получают I (X=пикрат) (перечислены R, время р-ции в час., т-ра р-ции в °C, выход в %, т. пл. в °C): *n*-CH_3, 3, 115—120, 90, 178—179 (из сп.); *n*-CH_3O, 6, 115—120, 88, 185 (из воды); *n*-Br, 10, 120—125, 85, 178 (из сп.); *м*-Br, 10, 120—125, 80, 156—157 (из сп.); o-Br, 6, 120—125, 96, 168—169 (из сп.); *n*-NO_2, 12—13, 125—130, 75, 201—202 (из ацетона); *м*-NO_2, 7, 120—125, 83, 136—137 (из ацетона-петр.эф.), т. кип. 50—60. I (R=*м*-$COCH_3$, X=пикрат) (см. ссылку выше), т. пл. 154° (разл.; из CH_3OH-эф.). Аналогично синтезируют I (XJ) (приводятся R, т. пл. в °C): *n*-CH_3, 135 (разл.; из CH_3OH-эф.); *n*-CH_3O, 137—138 (разл.; из CH_3OH-эф.); *n*-Br, 160 (разл.; из CH_3OH-эф.); *м*-Br, 159 (разл.; из CH_3OH); *o*-Br, 154 (разл.; из CH_3OH-эф.); *n*-NO_2, 123 (разл.; из CH_3OH-эф.); *м*-NO_2, 153 (разл.; из CH_3OH-эф.); *м*-$COCH_3$, 175—178 (из CH_3OH-эф.). Термич. разложение I (X=J) при нагревании до т-ры плавления дает IV (приведены R, т. пл. в °C): H, 77—78 (из сп.); CH_3, 103—104 (из сп.); CH_3O, 107 (из сп.); *n*-Br, 83—84 (из сп.); *м*-Br, 82—83; *o*-Br, 85; *n*-NO_2, 168—170; *м*-NO_2, 136—137 (из $C_6H_5CH_3$-петр. эф.); $COCH_3$, —, пикрат, т. пл. 129—131 (из воды). 0,005 моля I (R = H, X = J^-) кипятят с CH_3ONa (из 0,3 *г* Na и 20 *мл* абс. CH_3OH) 3 часа, после удаления спирта извлекают 30 *мл* 5 н. HCl, остаток — 0,1 *г* VI (R = H), т. пл. 61°; вытяжку подщел., выпадает 0,75 *г* IV (R = H), т. пл. 76°. Сход-

ным образом щел. разложением I (X = J) получают следующие IV и VI (приведены R, выход в % и т. пл. в °С для IV, выход в % и т. пл. в °С для VI): CH_3, 0,85, —,0,2, 89; *п*-CH_3O, 0,7, 106, 0,18, 144; *п*-Br, 0,75, 82, 0,29, 154; *м*-Br, 0,66, 82, 0,33, 80; *о*-Br, 0,35, 83, 0,7, 94; *м*-NO_2, 0,26, 135, 0,23, 91. Пикраты продуктов щел. и термич. расщепления I (R = $COCH_3$, X = J) идентичны. Сообщение I см. J. Chem. Soc., 1951, 2761. А. Х.

22314. Затрудненное вращение в ариламинах. XVI. 4-замещенные 1-амино-2-метилнафталины. Адамс, Матсон (Restricted rotation in aryl amines. XVI. 4-substituted 1-amino-2-methylnaphthalenes. Adams Roger, Matson Raymond H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4925—4928 (англ.)

Получены N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-2-метилнафталин (I) и его 4-хлор-(II) и 4-бром-(III)-производные. Все они разделены на оптич. изомеры, определены периоды их полурацемизации, равные соответственно 4,9, 4,0, 3,7 часа при 118°. Первое число найдено в диметилформамиде при 118°, другие два — в кипящем *н*-бутаноле. Относительные скорости рацемизации показывают, что галоидозамещ. соединения менее устойчивы, чем незамещенные, что совпадает с результатами, полученными ранее (Adams R. и др., J. Chem. Soc., 1950, **72**, 2454, 2458; **1948**, **70**, 2667; 1942, **64**, 1475) для аналогичных соединений.

$C_6H_5SO_2NCH_2COOH$ ... CH_3 ... X; I X=H; II X=Cl; III X=Br

I приготовлен обработкой бензолсульфохлоридом (IV) в пиридиновом р-ре 1-амино-2-метилнафталина (V) с последующим введением карбэтоксиметилгруппы с этилбромацетатом (VI) и метилатом натрия и гидролизом. 1-Амино-4-хлор-2-метилнафталин (VII) получен восстановлением 2-метил-1-нитронафталина (VIII) в спиртово-солянокислом р-ре; синтез 1-амино-4-бром-2-метилнафталина (IX) — путем бромирования 1-ацетамино-2-метилнафталина (X) с последующим отщеплением ацетильной группы. Заместители у N вводились аналогично V. Синтезированы N-бензолсульфонил-1-амино-2-метил-4-нитронафталин (XI) нитрованием N-бензолсульфонил-1-амино-2-метилнафталина (XII). Для установления положения нитрогруппы XI был восстановлен до соответствующего амина с последующей обработкой IV N-бензолсульфонил-1-амино-4-хлор-2-метилнафталин (XIV), выход 81%, т. пл. 174—175° (испр., из 80%-ной CH_3COOH). К р-ру 8,2 *г* XIV и 1,5 *г* CH_3ONa в 30 *мл* сухого CH_3OH прибавляют 4,7 *г* VI в 15 *мл* сухого CH_3OH, нагревают 2,5 часа, охлаждают и выливают в 100 *мл* воды, отделяют осадок *dl*-N-бензолсульфонил-N-карбэтоксиметил-1-амино-4-хлор-2-метилнафталина (XV), выход 60%, т. пл. 135—136° (испр., из сп.). Р-р 15,4 *г dl* XV в 165 *мл* лед. CH_3COOH и 125 *мл* 10%-ной H_2SO_4 нагревают 2,5 часа, и выливают в 1300 *мл*, воды, выход *dl*-II, 52%, т. пл. 200—202° (испр., из лед. CH_3COOH). Фракционированной кристаллизацией из 3 *г dl*-II и 2,666 *г* цинхонина (XVI) в этилацетате-метаноле (9 : 1) получают труднорастворимую соль *d*-II + *d*-XVI, $[\alpha]_D^{26}$ + 135° (сп.), выход 1,428 *г* и легче растворимую соль *l*-II + *d*-XVI, выход 1,107 *г*, $[\alpha]_D^{28}$ + 7,5° (сп). Разложением солей получены II, выход 87%, т. пл. 204—205° (испр.), $[\alpha]_D^{26}$ + 70° (сп.) и *l*-II, выход 79%, т. пл. 206—207° (испр.), $[\alpha]_D^{28}$ — 7,2° (сп.). Константы скорости рацемизации *d*-II в кипящем бутаноле $8{,}71\cdot10^{-2}$ $час^{-1}$, период полураспада 3,98 часа. Из 19,6 *г* IX получают (аналогично XIV) 22,9 *г* N-бензолсульфонил-1-амино-4-бром-2-метилнафталина (XVII), т. пл. 183,5—184,5° (из сп., испр.), выход 82,4%. Из XVII получают аналогично XV N-бензолсульфонил-N-карбэтокси-1-амино-4-бром-2-метилнафталин (XVIII) с выходом 86,4%, т. пл. 134—135° (из сп., испр.). Из XVIII получают *dl*-III с выходом 97%, т. пл. 191,5—192,5° (испр., из 80% CH_3COOH, сушка над КОН в вакууме). При фракционной кристаллизации соли из 2 *г dl*-III и 1,356 *г* XVI получают 0,586 *г* малорастворимой соли *d*-XVI + *d*-III, т. пл. 227—228° (испр.), $[\alpha]_D^{27}$ + 125° (сп.), и 0,923 *г* легче растворимой соли *d*-XIV + *l*-III, т. пл. 221—223° (испр.; разл.), $[\alpha]_D^{27}$ + 7,3° (сп.). Из малорастворимой соли получают *d*-III, выход 71,5%, т. пл. 212—213° (испр., бнз.-циклогексан,) $[\alpha]_D^{27}$ + 58° (сп.). Из легче растворимой соли получают *l*-III, выход 35%, т. пл. 211—212° (испр.), $[\alpha]_D^{26}$ — 60°. Константа скорости рецемизации 0,0907 *г d*-III в описанных выше условиях $9{,}64\cdot10^{-2}$ $час^{-1}$, период полураспада 3,61 часа. Из неочищ. V получают XII, выход 91%, т. пл. 225° (испр., из 80%-ной CH_3COOH). Из XII получают N-бензолсульфонил-N-карбэтоксиметил-1-амино-2-метилнафталин (XIX), выход 73%, т. пл. 123—124° (испр., из лед. CH_3COOH). Из XIX получают (аналогично *dl*-II) *dl*-I, выход 69%, т. пл. 219—221° (испр., из лед. CH_3COOH). К навеси 4 *г* XII в 7 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 45° и энергичном перемешивании 1,04 *г* 70%-ной HNO_3, нагревают массу до 85°, затем снижают т-ру до 65° и через 2,5 часа отделяют XI, выход 58,6%, т. пл. 155—156° (испр., из сп.). Р-р 0,959 *г* XI в 25 *мл* спирта восстанавливают скелетным Ni и H_2 при ~ 20° и давл. 2 *ат*, получают N-бензолсульфонил-1,4-диамино-2-метилнафталин (XX), т. пл. 228—229° (испр.; разл., из сп. с несколькими каплями водн. NH_3). Р-р 0,537 *г* 1-амино-2-метил-4-нитронафталина в 25 *мл* спирта восстанавливают описанным выше способом. Спиртовый фильтрат обрабатывают 0,6 *мл* HCl и упаривают до 25 *мл*, отделяют дихлоргидрат 4-диамино-2-метилнафталина, выход 35%, т. пл. ~ 285°. Бензолсульфонирование XX дает N, N-дибензолсульфонил-1,4-диамино-2-метилнафталин, выход 73%, т. пл. 236—237° (разл., испр., из сп.). Сообщение XV см. РЖХим, 1955, 16209. Е. Щ.

22315. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть VI. Присоединение свободных радикалов к нитрозогруппе. Джандер, Хасельдине (Addition of free radicals to unsaturated systems. Part VI. Free-radical addition to the nitroso-group. Jander J., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1954, Febr., 696—698 (англ.)

Трифторнитрозометан CF_3NO (I) при освещении диссоциирует с образованием радикала $CF_3\cdot$, который присоединяется по двойной связи N=O. I при облучении УФ-светом дает соединение $C_2O_2N_2F_6$ (II), коричнево-красный газ, т. кип. 10°, устойчивый при умеренной т-ре, не реагирует с водой или 20%-ной HCl, разлагается водн. щелочью, имеет нормальную константу Трутона 21,5, при нагревании не образует I, сильно окрашен, не может быть димером. Приведены ИК- и УФ-спектры II. Из возможных структур II авторы наиболее вероятной считают $CF_3ON(CF_3)NO$ (IIa), причем IIa образуется по схеме: $I \xrightarrow{h\nu} CF_3\cdot + NO$; $CF_3\cdot + I \rightarrow CF_3NOCF_3$ (III); III + NO → IIa; III + I → IIa + $CF_3\cdot$. Приведенный механизм подтверждается побочным образованием гексафторэтана (IV). Радикал $CF_3\cdot$ присоединяется к наиболее отрицательному из двух атомов, соединенных двойной связью, давая наиболее устойчивый радикал III. I в темноте не изменяется за 4—5 дней. За 2 недели на рассеянном дневном свету в эвакуированной трубке I распался на 20% с образованием II. При освещении солнечным свето (36 час.) I

(0,15 *г*) прореагировал на 75%, за 7 недель получено 97% II, 2% IV, 1 *мг* SiF_4, 1 *мг* трифторнитрометана и 1 *мг* I. Колич. выход II получен при освещении УФ-светом I в течение 40 час. Упругость паров II в интервале —1+10° выражается ур-нием по lg $p(мм) = 7{,}576 - (1329{,}1/T)$, где T — т-ра в °К. Скрытая теплота испарения II 6080 *кал/моль*. II, нагретый при 100° 1 час оставался без изменения. Через 3 дня ИК-спектром обнаружено наличие в-ва, имеющего полосу 6,0 и 6,65 μ. I не найден. Часть V см. РЖХим, 1954, 47976. Н. В.

22316. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть VII. 1,1-Дифторэтилен. Хасельдине, Стил (Addition of free radicals to unsaturated systems. Part VII. 1 : 1-Difluoroethylene. Haszeldine R. N., Steele B. R.), J. Chem. Soc., 1954, March, 923—925 (англ.)

Исследована фотохим. р-ция CF_3J (I) с $CF_2=CH_2$ (II). При облучении смеси I и II светом с λ 3000 Å образуется почти исключительно $CF_3CH_2CHF_2J$ (III) в результате цепной р-ции $I \rightarrow CF_3\cdot + J$; $CF_3\cdot + II \rightarrow CF_3CH_2CF_2\cdot I \rightarrow III$. Облучение светом с λ 2200 Å увеличивает выход III. $CF_3CF_2CH_2J$, который мог бы получиться в результате ионного присоединения, не образуется. Строение III определялось отщеплением HJ твердой щелочью, которое дает известный 1,1, 3,3,3-пентафторпропен (IV) и по УФ-спектру $\lambda_{макс}$ 271 *м*μ (ε 290), $\lambda_{мин}$ 219 *м*μ (ε 24). При действии спирт. щелочи образующийся IV реагирует со спиртом, давая $CF_3CH_2CF_2OC_2H_5$ (V). Направление присоединения ионных реагентов к II исследовано на примере р-ции с J^+Br^-. Продуктом присоединения JBr к II является CF_2BrCH_2J (VI), который при действии Cl_2 дает CF_2BrCH_2Cl (VII). При р-ции VII с Hg_2F_2 бром замещается на фтор, давая CF_3CH_2J (VIII), что указывает на большую прочность связи C—J, чем C—Br. 5,1 *г* II, 14,8 *г* I освещались 28 дней, получено 90% III, т. кип. 72,0°, n_D^{20} 1,373. При облучении в кварцевом сосуде (4 дня) получено 83% III и 2 *г* продуктов с более высокой т-рой кипения. 4,0 *г* III и 10 *г* KOH нагреты при 100° 4 часа в атмосфере N_2, получено 85% IV, т. кип. —20,7°. 6,0 *г* III обработаны 20 *мл* 10%-ного спирт. KOH при 80°, получено 34% IV и 25% V. 7,5 *г* II, 24 *г* JBr выдерживались 24 часа в темноте, получено 95% VI, т. кип. 84°/216 *мм*, n_D^{20} 1,504. 2,0 *г* VI обработаны 0,52 *г* хлора при освещении УФ-светом, выход VII 83%, т. кип. 71°/770 *мм*, n_D^{20} 1,404. 3,50 *г* VI нагреты при 140° с 20 *г* HgF 4 часа в атмосфере N_2, получено 53% VIII, т. кип. 55,0°, и 33% II. Н. В.

22317. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть VIII. Направление радикального присоединения к алкил- и перфторалкилацетиленам. Лидем, Хасельдине (Addition of free radicals to unsaturated systeme. Part VIII. The direction of radical-addition to alkyl- and perfluoroalkyl-acetylenes. Leedham K., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1634—1638 (англ.)

Исследовано направление присоединения радикалов $CF_3\cdot$ и $C_3F_7\cdot$, полученных при фотолизе иодистых перфторалкилов, к монозамещенным ацетиленам $RC{\equiv}CH$, где R = CF_3 (I), C_2F_5 (II), CH_3 (III). Радикалы присоединяются к CH-группе I—III независимо от поляризации молекулы. Влияние R сказывается лишь на скорости р-ции: присоединение идет быстрее при R = CH_3. Авторы считают, что направление присоединения определяется стабильностью образующихся в результате присоединения радикалов, так как стабильность $RCH=\dot{C}R$ больше, чем $RR'C=\dot{C}H$. Радикал CF_3J в темноте не реагирует с I. При облучении УФ-светом I с CF_3J образуют продукты присоединения (1 : 1 и 1 : 2) : $CF_3CH=CJCF_3$ (IV) (но не $(CF_3)_2C=CHJ$) и $CF_3CH=C(CH_3)CH=CJCF_3$ (V). IV образуется по схеме: $CF_3\cdot + I \rightarrow CF_3C=\dot{C}HCF_3$ (VI); $VI + CF_3J \rightarrow IV + CF_3\cdot$ V образуется по схеме: $VI + I \rightarrow CF_3CH=C(CF_3)CH=\dot{C}CF_3$ (VII); $VII + I \rightarrow V + CFH_3$. Аналогичные продукты получаются при фотохимической р-ции CF_3J с III, II и $CF_3CF_2CF_2J$ с I. 0,02 моля CF_3J, 0,02 моля I при облучении (72 часа) дали 38% IV, т. кип. 75,5°, n_D^{16} 1,3758, и 9% V, т. кип. 60°/77 *мм*. При восстановлении IV Zn в HCl получен *транс*-$CF_3CH=CHCF_3$, выход 70%, т. кип. 9,1°. 0,02 моля II и 0,02 моля CF_3J (облучение 71 час) дали 29% $CF_3CH=CJC_2F_5$ (VIII), т. кип. 84—86°, n_D^{16} 1,3623 и 4% $CF_3CH=C(C_2F_5)CH=CJC_2F_5$ (IX) т. кип. 86—88°/100 *мм*. 0,089 моля CF_3J с 0,093 моля III (облучение 17 час.) дали жидкий продукт (выход 86%), состоящий из 89% $CF_3CH=CJCH_3$ (X), т. кип. 94,5°, n_D^{20} 1,4352; следов CHF_3 и, вероятно, $CF_3CH=C(CH_3)CH=CJCH_3$ (XI), т. кип. 54—55°/7 *мм*. Восстановлением X смесью Zn-пыли с Mg в HCl получен $CF_3CH=CHCH_3$, выход 83%, т. кип. 16,5°. 0,088 моля C_3F_7J, 0,033 моля I облучались 13 дней, выделено 35% исходного C_3F_7J, 38%, $C_3F_7CH=CJCF_3$ (XII), т. кип. 110°, n_D^{13} 1,3575, и $CH_3CJ=CHC(CH_3)=CHC_3F_7$ (XIII), выход, т. кип. 83°/56 *мм*, 75°/70 *мм*. Приведены ИК-спектры IV, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, УФ-спектры IV, VIII, X. Н. В.

22318. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть IX. Направление свободнорадикального присоединения к аллену и хлористому аллилу. Хасельдине, Лидем, Стил (Addition of free radials to unsaturated systems. Part IX. The direction of free-radical addition to allene and allyl chloride. Haszeldine R. N., Leedham K., Steele B. R.), J. Chem. Soc., 1954, June, 2040—2042 (англ.)

Радикал $CF_3\cdot$, полученный при облучении УФ-светом CF_3J, присоединяется к CH_2-группе $CH_2=C=CH_2$ (I) или $CH_2ClCH=CH_2$ (II). Направление присоединения объясняется различной стабильностью промежуточных радикалов, образующихся по схеме: $CF_3\cdot + I \rightarrow CF_3CH_2\dot{C}=CH_2$ (III); $III + CF_3J \rightarrow CF_3CH_2CJ=CH_2$ (IV) $+ CF_3\cdot$. Отрыв водорода, а также дальнейшее присоединение радикала к продуктам р-ции почти не наблюдается, на что указывает выделение лишь малых кол-в CHF_3 и высококипящего продукта. Приведена относительная стабильность радикалов: III > $CH_2=C(CF_3)CH_2\cdot$, $CF_3CH_2\dot{C}HCH_2Cl$ > $(CF_3)(CH_2Cl)CHCH_2\cdot$. При взаимодействии CF_3J с I получен IV (но не $CH_2JC(CH_3)=CH_2$). 0,193 моля CF_3J, 0,195 моля I при облучении УФ-светом (48 час.) дали IV, выход 96%, т. кип. 101—102,5°, 58—59°/160 *мм*, n_D^{20} 1,4312. При восстановлении IV Zn-пылью в HCl получен $CF_3CH_2CH=CH_2$ (V), т. кип. 10,6°, I не изомеризуется в пропин (за 3 дня) даже в присутствии J_2. При облучении (14 дней) УФ-светом смеси 0,073 моля II, 0,078 моля CF_3J получен $CF_3CH_2CHJCH_2Cl$ (VI), выход 89% (на прореагировавший), т. кип. 88°/69 *мм*, n_D^{20} 1,476. Отщеплением галоида от 2,80 *г* VI в 3 *мл* спирта 10 *г* Zn в 20 *мл* спирта получен V, выход 80%. Исходя из IV синтезированы $H_2C=C=CHCF_3$ (VII) и $F_3CCH_2{\equiv}CH$ (VIII). К 2,90 *г* IV прибавлено при перемешивании 10 *мл* 10%-ного спирт. KOH, через 2 часа смесь кипятили (2 часа), из смеси осаждали соединения ацетиленового ряда действием (спирт. $AgNO_3$), перегонкой р-ра выделен VII, выход 44%, т. кип. 16,0°. Ацетиленид Ag разлагался 3 *мл* 30%-ной H_2SO_4, полу-

чен VIII, выход 22%, т. кип. 15°. Приведены ИК-спектры IV, V, VII, VIII, УФ-спектр IV. Н. В.

22319. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть X. Реакция бромистого водорода с тетрафторэтиленом и хлортрифторэтиленом. Х а с е л ь д и н е, С т и л (Addition of free radicals to unsaturated systems. Part X. The reaction of hydrogen bromide with tetrafluoroethylene and chlorotrifluoroethylene. H a s z e l d i n e R. N., S t e e l e B. R.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3747—3751 (англ.)

При облучении смеси HBr с $CF_2 = CF_2$ (I) и $CF_2 = CFCl$ (II) протекает свободнорадикальная р-ция по схеме: $HBr \rightarrow H\cdot + Br\cdot$; $Br\cdot + CR_2 = CR'_2 \rightarrow CR_2Br\text{-}CR'_2\cdot$; $CR_2BrCR'_2\cdot + CR_2 = CR'_2 \rightarrow CR_2BrCR'_2CR_2CR_2\cdot$; $CR_2BrCR'_2\cdot + HBr \rightarrow CR_2BrCHR'_2 + Br\cdot$; $Br\cdot$ присоединяется к группе CF_2. Из I получен $H(C_2F_4)_nBr$, из II получен $H(CFClCF_2)_nBr$, где $n = 1, 2, 3$. H_2 в продуктах р-ции не найден. Предположено, что $H\cdot$ также вызывает цепь. Развитие цепи идет только при избытке I и II (I : HBr = 6 : 1). Образование полихлортрифторэтиленов происходит за счет присоединения в положение «голова — хвост». HBr и I не реагируют в темноте в течение 14 дней; HBr и II — в течение 3 дней. 0,11 моля I и 0,03 моля HBr освещались в пирексовом сосуде 4 дня, выделено 64% непрореагировавшего I, 66% (в пересчете на HBr) 1-бром-1,1,2,2-тетрафторэтана (III), т. кип. 12,5°, 12% 1-бром-1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутана (IV), т. кип. 66°; n_D^{20} 1,309 и 0,5% 1-бром-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-додекафторгексана. При облучении УФ-светом в пирексовом сосуде 0,08 моля HBr и 0,082 моля II через 2 дня не прореагировало 1,2 *г* смеси; выделены 93% 1-бром-2-хлор-1,1,2-трифторэтана (V), т. кип. 52,5°, n_D^{20} 1,3705, n_D^{25} 1,368. При облучении 0,036 моля HBr и 0,027 моля II в кварцевой трубке 2 часа не прореагировало 24% HBr; выделено 88% V и 0,5 *г* жидкости с высокой т-рой кипения. 0,024 моля HBr и 0,024 моля II нагревали при 90° 24 часа на активированном угле, выделено 1,1 *г* непрореагировавших продуктов и 76% V. 0,065 моля II и 0,011 моля HBr при облучении 2 часа дали 85% (по HBr) V и 0,4 *г* остатка, из которого выделено 4% 1-бром-2,4-дихлор-1,1,2,3,3,4-гексафторбутана (VI), т. кип. 130°, n_D^{20} 1,386, 0,5% (по HBr) 1-бром-2,4,6-трихлор-1,1,2,3,3,4,5,5,6-нонафторгексана (VII), т. кип. 140°/100 *мм*, n_D^{20} 1,405, и стекловидный остаток—вероятно, $Br(CF_2CFCl)_6H$. Строение V доказано дегалогенированием до трифторэтилена. Для доказательства строения 0,89 *г* XI с Zn-пылью в диоксане нагревали 24 часа (100°), выделено 75% 4-хлор-1,1,2,3,3,4-гексафторбутена-1 (VIII), т. кип. 56°. Приведены ИК-спектры III, IV, V, VI, VII и VIII. В. Л.

22320. Химия свободных гидразильных радикалов. IV. Хроматографическое исследование α,α-дифенил-β-пикрилгидразила и некоторых его β-производных. П у а р ь е, Б е н и н г т о н (The chemistry of hydrazyl free radicals. IV. Chromatographic studies with α, α-diphenyl-β-picryl hydrazyl and some of its β-derivatives. P o i r i e r R. H. B e n i n g t o n F.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 11, 1847—1854 (англ.)

Исследованы смеси α,α-дифенил-β-пикрилгидразила $(C_6H_5)_2N\dot{N}R$ (I) и его продуктов р-ции с водородом $(C_6H_5)_2NNHR$ (II), кислородом $(C_6H_5)_2NN(O)R$ (III) и OH-радикалами $(C_6H_5)_2NN(OH)R$ (IV), где $R = 2, 4, 6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2$, с помощью бумажной хроматографии с целью колич. анализа смесей I — IV. ИК-спектры (приведены кривые для I, II, III и IV) могут быть использованы только для различения I и II от III и IV (см. также Poirier и др., J. Organ. Chem., 1952, 17, 1437). Спектры I — IV в УФ-области очень сходны. При попытке отделить I от II хроматографированием на Al_2O_3 происходило сильное диспропорционирование I. Слабые адсорбенты (сахар, крахмал, целлюлоза) не действуют на I и III. Определены значения R_f для I — IV при хроматографии на фильтровальной бумаге с использованием насыщ. углеводородов как подвижной фазы. Смеси I — IV могут быть разделены на отдельные компоненты этим методом. Интенсивная окраска в-в позволяет визуально идентифицировать отдельные зоны. Для колич. анализа каждой зоны хроматографированное в-во вымывается известным объемом $CHCl_3$ и сравнивается оптич. плотность таких р-ров со стандартными р-рами. Бинарные смеси I с II, III и IV полностью разделяются на отдельные зоны *н*-гексаном. Бинарные смеси III и IV лучше разделяются циклопентаном. Тройные смеси I, II и IV лучше разделяются *н*-гексаном. Однако при разделении смесей I, II и III образуются только две зоны, которые по их значению R_f и УФ-спектру были идентифицированы как I и IV. Повидимому, при этом происходит отрыв β-водородного атома II при действии III с образованием I и IV. Тенденция III отрывать активные водородные атомы наблюдается и при р-ции III с метилциклопентаном (3 дня при ~ 20°). Приводится объяснение поведения I — IV при хроматографировании с точки зрения ионного характера этих соединений. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 40006. Л. З.

22321. Исследование автоокисления альдегидов. I. Применение инфракрасной спектроскопии; обнаружение образования промежуточного соединения (мольоксида). Б р и н е р, Ш а с т о н е, П а й а р (Recherches sur l'autoxydation des aldéhydes. I. Applications de la spectrographie infrarouge; mise en évidence d'un composé intermédiaire (moloxyde). B r i n e r E., C h a s t o n a y Ph. de., P a i l l a r d H.), Helv. chim. acta, 1954, 37, № 1, 345—359 (франц.)

В ИК-спектре бензальдегида (I) в процессе окисления I кислородом, найдена новая полоса 1270 *см*$^{-1}$, отнесенная авторами к мольоксиду бензальдегида — неустойчивому промежуточному продукту, который предшествует образованию к-ты. Аналогичные результаты получены из ИК-спектров продуктов автоокисления анисового и пропионового альдегидов, для которых найдены новые полосы, соответственно, 1081 и 1110 *см*$^{-1}$, отнесенные предположительно к соответствующ. мольоксидам. Окисление производилось током O_2, содержащим 1% O_3; без добавления O_3 наблюдаются теже явления, но окисление идет медленнее. Б. М.

22322. Применение инфракрасной спектроскопии к изучению бензальдегида. Исправление: полоса, которая, как считалось ранее, определялась образованием мольоксида, принадлежит пербензойной кислоте. Результаты новых исследований. Б р и н е р, Ш а с т о н е, П а й а р, Ш п е р (Application de la spectrographie infrarouge à l'étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Note tectificative: La bande, considérée comme attestant la formation d'un moloxyde, appartient à l'acide perbenzoïque. Résultats de nouveaux essais. B r i n e r E., C h a s t o n a y Ph. d e, P a i l l a r d H., S p e r I.), Halv. chim. acta, 1954, 37, № 4, 1346—1350 (франц.)

Указывается, что принятый ранее (РЖХим, 1954, 47971, 47972; 1955, 54663; 1956, 12134, 22321) способ изготовления гидроперекиси бензоила (I) не позволял избавиться от малых кол-в эфира, маскировавших полосу 1270 *см*$^{-1}$, характерную для I. Эта полоса, обнаруженная, однако, в ИК-спектрах р-ров бензальдегида (II) была ошибочно приписана «мольоксиду». В данной работе I была получена в чистом виде и определен ее ИК-спектр. Полоса 1270 *см*$^{-1}$ имеет ε 520. Спектр I из-

меняется при стоянии. Новые полосы принадлежат бензойной к-те (III). В спектрах II, подвергнутого автоокислению, наблюдаются полосы I и III. «Мольоксида» не существует и процесс протекает по ур-ниям: $C_6H_5CHO + O_2 \rightarrow C_6H_5CO_2OH$; $C_6H_5CO_2OH + C_6H_5CHO \rightarrow 2C_6H_5COOH$. ИК-спектры использованы для изучения автоокисления II в токе O_2, в токе O_2 с 0,2% O_3 и в токе O_2 с примесью 3% бензоата Co (катализатор). Интенсивность полосы 1270 $см^{-1}$, характерной для I, возрастает при наличии озона или катализатора. М. В.

22323. Перенос водорода. III. Дегидрирование гидроароматических углеводородов хинонами. Количественное сравнение доноров. Брауде, Джэкман, Линстед (Hydrogen transfer. Part III. The dehydrogenation of hydroaromatic hydrocarbons by quinones. Quantitative comparison of donors. Braude E. A., Jackman L. M., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1954, Oct. 3564—3568 (англ.)

Для изучения влияния структуры гидроароматического донора на р-цию переноса H (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 9686) исследована кинетика дегидрирования 1,2-дигидробензола (I), 1,4-дигидробензола (II), 1,2-дигидронафталина (III), 1,4-дигидронафталина (IV) и 9,10-дигидроантрацена (V) хинонами: 1,4-бензохиноном (VI), тетрахлор-1,4-бензохиноном (VII), 2-метил-5-изопропил-1,4-бензохиноном (VIII) и 1,2-нафтохиноном в различных р-рителях (диоксане, анизоле, фенетоле, пропионовой к-те) при т-ре 80—140°. Дегидрирование в ряде случаев усложнялось р-цией диенового синтеза. Величины константы скорости р-ции k (10^4 $моль^{-1}$ $сек^{-1}$), отнесенные к начальному времени, изменялись от 0,0025 для р-ции V с VI в р-ре диоксана при т-ре 80° до 78 для р-ции IV с VII в р-ре фенетола при 110°. Во всех случаях, кроме р-ций II и III, наблюдались отклонения от р-ции второго порядка. Легкость дегидрирования доноров H уменьшается в ряду: II > IV > > V > III. Отношение скоростей р-ции при 80° соответствовало 100 : 50 : 10 : 1 и сохраняется таким же при р-ции их с VI, VII или VIII. Различную активность доноров авторы объясняют различным выигрышем резонансной энергии (ΔE_R), обусловленным ароматизацией донора. Энергия активации акцептора (ΔG) и энергии различных доноров связаны ур-нием: $\Delta G = 29{,}6 - 0{,}1\Delta E_R$. Авторы придерживаются двухступенчатого механизма р-ции (см. сообщение II). В определяющей скорость р-ции стадии донор с отрывом H может превратиться в промежуточный продукт — либо в «σ-комплекс», либо «π-комплекс». Слабоосновная среда благоприятствует образованию σ-комплекса, сильноосновная среда — π-комплекса. Сольватированное переходное состояние выражается схемой A. О. Д.

22324. Перенос водорода. IV. Использование хинонов высокого потенциала в качестве дегидрирующих агентов. Брауде, Брук, Линстед (Hydrogen transfer. Part IV. The use of quinones of high potential as dehydrogenation reagents. Braude E. A., Brook A. G., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3569—3574 (англ.)

Исследовано дегидрирование тетралина (I), аценафтена (II) и дибензила (III) хинонами: тетрахлор-1,4-бензохиноном (IV), 2,5-дифтор-1,4-бензохиноном (V), 2,5-дибензоил-1,4-бензохиноном (VI), 2,5-*бис*-метиламино-1,4-бензохиноном (VII), 2,3-дициан-1,4-бензохиноном (VIII), 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном (IX), тетрахлор-1,2-бензохиноном (X), тетрабром-1,2-бензохиноном (XI), 1,8-дифенохиноном (XII), тетрахлор-1,8-дифенохиноном (XIII) и тетрабром-1,8-дифенохиноном (XIV). Р-ции проводились нагреванием смеси донора и акцептора в течение нескольких часов (от 2 до 120) в кипящем бензоле, толуоле или ксилоле в атмосфере N_2. Реакционная смесь затем подвергалась хроматографическому разделению и спектрометрическому анализу. В большинстве случаев глубина р-ции определялась также по изолированному дегидропродукту и хинолу. Установлено, что относительная легкость дегидрирования I, II или III не зависит от хинона и по скорости р-ции (см. сообщения II и III, РЖХим, 1956, 9686, 22323) доноры можно расположить в следующий ряд: 1,4-дигидронафталин > 1,2-дигидронафталин > тетралин > аценафтен > дибензил. Авторы считают, что наиболее важным фактором, определяющим скорость (r) дегидрирования донора, является стабилизация переходного состояния за счет выигрыша в резонансной энергии (ΔE_R); r и ΔE_R понижаются в том же порядке. Из всех хинонов наиболее эффективными были IX, X, XIII и IV. Последний (потенциал восстановления E° = 0,70 *в*) не реагировал с I, II и III при 80° и медленно дегидрировал I и II при 130° (20 час., 100% и 59%). X (E_0 = 0,87 *в*) дегидрировал I до нафталина почти количественно за 2 часа при 80°. Менее активны хиноны с более высоким потенциалом (E° = 0,95 *в*) — XII и XIII (2 часа, < 10%). Мало активны также XI и XIV. Очень высокой дегидрирующей активностью обладает IX, который почти количественно превращает I в нафталин при ~20° (5 дней) или в р-ре кипящего C_6H_6 (2 часа). II переходит в аценафтилен (20 час., 80°, 79%), а III частично дегидрируется до стильбена (43%). V, VI, VII, и VIII, несмотря на наличие сильных электронакцепторных заместителей и высокий потенциал (E° = 0,97 *в*) медленно дегидрировали I при 80° (11—13%, 2 часа), причем р-ция сопровождалась образованием эфиров фенолов. Т. Б.

22325. Перенос водорода. V. Реакция дегидрирования с дифенилпикрилгидразидом. Брауде, Брук, Линстед (Hydrogen transfer. Part V. Dehydrogenation reactions with diphenylpicrylhydrazyl. Braude E. A., Brook A. G., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3574—3578 (англ.)

Исследован гомолитический перенос H между различными донорами и «стабильным» свободным радикалом — NN-дифенилпикрилгидразилом (I), в различных растворителях ($CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6). В качестве гидроароматических доноров были взяты: 1,2-дигидробензол (II), 1,4-дигидробензол (III), 1,2-дигидронафталин (IV), 1,4-дигидронафталин (V), 9,10-дигидроантрацен (VI), тетралин (VII), аценафтен (VIII), 9,10-дигидрофенантрен (IX), дибензил (X), бензиланилин (XI), гидразобензол (XII), диэтиловый эфир 1,4-дигидролутидиндикарбоновой-3,5 к-ты (XIII). II, III, IV, V и VI быстро (1—5 час.) реагируют с I в кипящем $CHCl_3$ или CCl_4 с почти колич. образованием гидразина и бензола, нафталина или антрацена. При сходных условиях мало (< 10%) или совсем не идет р-ция с VII, VIII, IX и X, хотя в кипящем C_6H_6 VIII дегидрируется на 18% (16 час). Исследования кинетики р-ции IV, V и VI в диоксане показали, что она подчиняется приблизительно закону скорости третьего порядка согласно ур-нию: $XH_2 + 2R_2N{\cdot}\dot{N}R' \rightarrow X + 2R_2{\cdot}NHR'$. Предполагается следующее течение р-ции:

$$R_2N{\cdot}\dot{N}R' + XH_2 \underset{}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows}} R_2N{\cdot}\dot{N}R'XH_2 \xrightarrow[\text{медленно}]{R_2N\cdot\dot{N}R'} 2R_2N{\cdot}NHR' + X.$$

Последовательность активности доноров такая же, как в гетеролитическом дегидрировании хинонами (Сообщение IV см. пред. реф.), т. е. 1,4-дигидронафталин > 9,10-дигидроантрацен > 1,2-дигидронафталин > > аценафтен. Подобный параллелизм авторы объясняют стабилизацией переходного состояния за счет выигрыша

в резонансной энергии, которая имеет место как при гетеролитическом, так и при гомолитическом разрыве связи С — Н. Отмечается более высокое значение энергии активации (E_A *ккал/моль*) и энтропии активации ($\Delta S_{80°}$ энтр. ед.) для радикальной р-ции **IV**, **V** и **VI** с **I** в диоксане: **IV**, $E_A = 33$, $\Delta S = 27$; **V**, $E_A = 26$, $\Delta S = 12$; **VI**, $E_A = 29$, $\Delta S = 14$. В противоположность **X** его азоаналог—**XI** реагирует с **I** при 40° с образованием бензилиденанилина (6 час., 100%), а диазоаналог — **XII** быстро (0,2 час.) превращается в азобензол при 20°. С еще большей легкостью проходит дегидрирование систем, содержащих N — H- вместо C — H-связи. Так, **XIII** дегидрируется почти мгновенно и может быть использован для титрования **I** при $\sim 20°$ в $CHCl_3$. Высокую активность N — H-связи в H-обмене авторы объясняют стереохимической причиной — большей легкостью азота переходить из тетраэдрической в планарную конфигурацию. Условия проведения опытов см. сообщение IV, пред. реф. Т. Б.

22326. Перенос водорода. VI. Обменное гидрирование этиленовых соединений, катализируемое металлом. **Брауде, Линстед, Митчелл** (Hydrogen transfer. Part VI. Metal-catalysed transferhydrogenation of ethylenic compounds. Braude E. A., Linstead R. P., Mitchell P. W. D.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3578—3585 (англ.)

Изучен механизм обменного гидрирования в присутствии металлич. катализатора. Показано, что циклогексен (**I**), циклогексадиен, 1,4-дигидронафталин и 1,2-дигидронафталин можно использовать в качестве доноров для восстановления этиленовых и ацетиленовых связей в углеводородах и непредельных к-тах. Опыты проводились в кипящем тетрагидрофуране при 65°, в присутствии катализатора Pd. Скорость исчезновения **I** определяли бромометрически. Образующийся бензол определяли спектрометрически. Найдено, что аллилбензол превращается в пропилбензол с выходом 85% при нагревании с **I** (120 час.), пропенилбензол — в пропилбензол (85%, 16 час.), инден — в индан (<10%, за 16 час., на 95% при избытке **I** за 528 час.); стильбен количественно переходит в дибензил, толан — в *цис*-стильбен (<10%, 17 час.); аценафтилен — в аценафтен (100%, 15 час.); 1,1-дифенилэтилен — в 1,1-дифенилэтан (85%, 43 час.); кротоновая к-та — в масляную к-ту (89%, 69 час.); олеиновая к-та — в стеариновую к-ту (10%, 68 час.); сорбиновая к-та — в гексановую к-ту (70%, 70 час.); коричная к-та — в β-фенилпропионовую к-ту (90%, 64 часа); малеиновая к-та — в янтарную к-ту (100%, 15 час.); муконовая к-та — в адипиновую к-ту (80%, 30 час.). Диспропорционирование доноров подавляется акцепторами. Может идти исключительно перенос H, хотя он и протекает более медленно, чем диспропорционирование H в отсутствие акцептора. Большую роль в р-ции переноса H играет совместная адсорбция донора и акцептора на поверхности катализатора. В случае большей адсорбции акцептора по сравнению с донором, акцептор отравляет катализатор и р-ция протекает только при избытке донора. Из катализаторов наиболее активен Pd в различных формах, скелетный Ni не эффективен. Проведено определение скорости исчезновения **I** и исследовано влияние акцепторов и неакцепторов на диспропорционирование **I**. Акцепторы (малеиновая, фумаровая к-ты и аценафтилен) уменьшают константу скорости диспропорционирования **I** от 0,85 $час^{-1}$ (без акцептора) до 0,02 $час^{-1}$ (аценафтилен); прибавление неакцепторов (янтарная к-та, бензол) не меняет величину константы скорости, за исключением малеинового ангидрида, который снижает ее значение до <0,001 $час^{-1}$. Акцепторы, требующие большого избытка **I** (аценафтилен), замедляют диспропорционирование **I** больше, чем акцепторы (малеиновая к-та), подвергающиеся стехиометрическому обмену. Адсорбция акцепторов уменьшается в следующем порядке: аценафтилен > коричная к-та > > малеиновая к-та > фумаровая к-та. О. Д.

22327. Перенос водорода. VII. Обменное гидрирование нитросоединений, катализируемое металлами. **Брауде, Линстед, Вулдридж** (Hydrogen transfer. Part VII. Metal-catalysed transferhydrogenation of nitro-compounds. Braude E. A., Linstead R. P., Wooldridge K. R. H.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3586—3595 (англ.)

Предложен метод получения первичных аминов из алифатич. и ароматич. нитросоединений каталитич. обменом H с циклогексеном (**I**). Метод селективен и дает более высокие выходы аминов, чем непосредственное каталитич. гидрирование или другие методы восстановления. Диспропорционирование донора полностью подавлено присутствием акцептора. Предложен механизм, объясняющий специфичность переноса H. Необходимым условием переноса H является совместная адсорбция донора и акцептора на поверхности катализатора и определенная ориентация молекулы акцептора. Так, в р-ции нитробензола (**II**) с **I** в промежуточном дигидроксиламине группа $N(OH)_2$ предпочтительно адсорбирована на поверхности и подвергается дальнейшему восстановлению. При этом азот переходит из планарной в тетраэдрическую конфигурацию. При наличии у акцептора заместителей, имеющих сродство к катализатору, вся молекула акцептора прочно удерживается на поверхности и перенос H задерживается (напр. в случае *n*-нитроанилина). Обмен становится вновь возможным при введении большого заместителя в орто-положении к NO_2-группе. Для подбора оптимальных условий опыта и выяснения механизма р-ции детально изучена р-ция **II** с *n*-нитротолуолом (**III**). При небольших кол-вах исходных продуктов р-рителем служили бензол и циклогексан, в случае выделения большого кол-ва воды благоприятным является использование смешивающихся с водой р-рителей (CH_3OH, C_2H_5OH, тетрагидрофуран), хотя скорость переноса H понижается с повышением разбавления. Температурный коэфф. скорости р-ции мал и соответствует энергии активации менее чем 5 *ккал/моль*. Большое влияние оказывает кипение, способствующее перемещению реагентов к поверхности, а продуктов р-ции с поверхности катализатора. Наиболее эффективным катализатором является Pd в коллоидной форме, либо осажденный химически на угле, $CaCO_3$ или Al_2O_3, либо осажденный электрохимически на Pt-фольге. Pt дает более низкие выходы, скелетный Ni мало эффективен. По отношению к **III** были исследованы, кроме **I**, 4-метилциклогексен, 1-метилциклогексен и 1,4-дигидрофталевая к-та. Эти доноры менее эффективны, хотя диспропорционирование их не происходило. Наиболее эффективный из них 4-метилциклогексен дал 72% *n*-толуидина за 17 час. нагревания в тетрагидрофуране (против 85% в случае **I**). **II** и **III** не вступают в р-цию переноса H в кипящем C_2H_5OH с тетралином, циклопентеном, циклопентен-1-карбоновой к-той, циклогептеном, циклооктеном и циклогексаноном. Мононитросоединения, содержащие группы HO, RO, CO, COOH или CN, переходят в соответствующие амины без изменения заместителя. Так, с помощью **I** и Pd были переведены в амины следующие нитросоединения (в скобках указаны время в часах, р-ритель, выход амина в %): нитропропан (72, эфир, 55), нитробензол (17, спирт, 93), *о*-нитротолуол (17, спирт, 100), *м*-нитротолуол (17, спирт, 65), *n*-нитротолуол (17, спирт, 95), *n-трет*-бутилнитробензол (40, без р-рителя, 54), 1-нитронафталин (135, спирт, 71), *о*-нитрофенол (9, тетрагидрофуран, 88), *n*-нитрофенол (9, тетрагидрофуран, 51), 2-нитрорезорцин (12, тетрагидрофуран, 17), *n*-нитро-

анизол (17, без р-рителя, 83), 1,4-диэтокси-2-нитробензол (14, без р-рителя, 96), *о*-, *м*- и *п*-нитробензальдегиды (17, спирт, < 10), *о*-нитроацетофенон (24, спирт, 89), *м*-нитроацетофенон (48, спирт, 75), *п*-нитроацетофенон (24, без р-рителя, 98), 1-нитроантрахинон (17, тетрагидрофуран, 58), *о*-нитробензойная к-та (17, спирт, 92), *м*-нитробензойная к-та (17, спирт, 58), *п*-нитробензойная к-та (17, спирт, 96), *о*-нитробензонитрил (40, тетрагидрофуран, 59), *м*-нитробензонитрил (40, тетрагидрофуран, 87), *о*-, *м*- и *п*-нитроанилины (17, спирт, < 2), *о*-нитроацетанилид (17, спирт, 100), *м*-нитроацетанилид (17, спирт, 81), *п*-нитроацетанилид (17, спирт, 27), NN-диметил-*м*-нитроанилин (20, без р-рителя, 73), *п*-бромнитробензол (17, без р-рителя, < 2), 2-нитротиофен (90, без р-рителя, < 2). Полинитросоединения проявляют заметную селективность при реакции; изучено восстановление следующих полинитросоединений (в скобках указаны время в часах, р-ритель, получающийся амин, выход в %): *о*-динитробензол (5, спирт, *о*-нитроанилин, < 2), *м*-динитробензол (15, тетрагидрофуран, *м*-нитроанилин, 80), *п*-динитробензол (19, тетрагидрофуран, *п*-нитроанилин, < 2), 2,4-динитротолуол (40, без р-рителя, 2,4-диаминотолуол, 75), 1-*трет*-бутил-2,4-динитробензол (36, без р-рителя, 2,4-диамино-1-*трет*-бутилбензол, 95), 1,8-динитронафталин (17, без р-рителя, 1,8-диаминонафталин, 97), 2,4-динитрофенол (48, спирт, 2,4-диаминофенол, 65), 3,5-динитробензойная к-та (17, спирт, 3-амино-4-нитробензойная к-та, 60), 1,3,5-тринитробензол (120, без р-рителя, 3,5-динитроанилин, 9), 2,4,6-тринитротолуол (41, спирт, 4-амино-2,6-динитротолуол, 11; 2-амино-4,6-динитротолуол, 9), пикриновая к-та (14, тетрагидрофуран, пикраминовая к-та, 28). Т. Б.

22328. Перенос водорода. VIII. Обменное гидрирование различных акцепторов, катализируемое металлами. Брауде, Линстед, Митчелл, Вулдридж (Hydrogen transfer. Part VIII. Metal-catalysed transfer-hydrogenation of miscellaneous acceptors. Braude E. A., Linstead R. P., Mitchell P. W. D., Wooldridge K. R. H.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3595—3598 (англ.)

Проведен катализируемый Pd обмен H между различными акцепторами и циклогексеном (I). Показано, что не только этиленовые, ацетиленовые и нитросоединения (см. сообщения VI и VII, реф. 22326, 22327), но также азометин, азо- и азоксигруппы и некоторые галоидосоединения претерпевают восстановление или гидрогенолиз, а циан- и карбонильные группы (исключая их в хинонах и α-дикетонах) не реагируют с I. Р-ции проводились нагреванием смеси донора и акцептора в присутствии 50—100 *мг* Pd в большинстве случаев в р-ре тетрагидрофурана. Так, бензилиденанилин, азобензол и азоксибензол легко были переведены в анилин (15—24 час.), а 2,2′-диметоксиазоксибензол за 4 часа в *о*-анизидин. Бензонитрил не вступил в р-цию обмена (28 час.). Возвращены неизмененными (на 90%): масляный альдегид (25 час.), бензальдегид (23 час.), кротоновый альдегид (91 час.), коричный альдегид (47 час.), циклогексанон (92 час.), бензофенон (65 час.) и окись мезитила (42 час.). Бензил медленно превращался в бензоин (40 час., 45%). Гидрирование бензохинона в хингидрон было проведено рядом доноров как в присутствии Pd, так и без него. Показано, что перенос H заметно ускоряется Pd в случае термически неактивных доноров (I, 1,2-дигидробензола, 1,2-дигидронафталина) и почти не ускоряется в случае использования термически активных (1,4-дигидробензола, 1,4-дигидронафталина и 1,4-дигидрофталевой к-ты). Бензилхлорид в кипящем I с Pd превращен в толуол (30 час., 49%), хлорангидрид коричной к-ты — в *н*-пропилбензол (40 час., 50%), а бензоилхлорид дал небольшой выход бензальдегида (16 час., 10%). Т. Б.

22329. Исследование источников и путей водорода при окислительно-восстановительных реакциях. Восстановительное алкилирование. Рекашева А. Ф., Миклухин Г. П., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 689—691

Исследована р-ция образования триметиламина (I) из формальдегида (II) и ND_4Cl. Показано, что I не содержит D и, следовательно, водород переходит непо-

$$ND_3 \cdot DCl + CH_2O \rightarrow DCl \cdot D_2NCH_2OD \xrightarrow{+CH_2O}$$

$$\rightarrow DCl \cdot D_2NCH_2 \overset{(б)}{-} O \overset{}{-} CH - \overset{(а)}{OD} \xrightarrow{-HCOOD} DCl \cdot D_2NCH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+CH_2O} \ldots \xrightarrow{-HCOOD} N(CH_3)_3 \cdot DCl$$

средственно от молекулы II к образующейся из II метильной группе. Авторы предполагают механизм р-ции, в котором стадия перемещения водорода имеет гомолитич. характер. А. Р.

22330. Промежуточные продукты в реакциях производных карбоновых кислот. II. Доказательство образования продуктов присоединения к производным карбоновых кислот с помощью инфракрасных спектров поглощения. Бендер (Intermediates in the reactions of carboxylic acid derivatives. II. Infrared absorption spectra as evidence for the formation of addition compounds of carboxylic acid derivatives. Bender Myron L.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 23, 5986—5990 (англ.)

С целью обнаружения продуктов присоединения к группе C=O исследованы изменения ИК-спектров производных карбоновых к-т: $CF_3COOC_2H_5$, $CF_2HCOOC_2H_5$, $CFH_2COOC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$, $C_2F_5COOC_2H_5$, $C_3F_7COOCH_3$, $C_3F_7COOC_2H_5$, $C_3F_7COOCH(CH_3)_2$, $(COOC_2H_5)_2$, $CCl_3COOC_2H_5$, CF_3CONH_2, CF_3COOH, C_2F_5COOH, C_3F_7COOH, CH_3COOH в области 1600—1800 *см*$^{-1}$ (колебание C = O) при прибавлении эфиров, аминов, солей, воды, алкоголятов металлов и т.п. Уменьшение интенсивности полосы C=O в ряде случаев объясняется уменьшением числа C=O групп при присоединении добавленных в-в. Алкоголяты лития образуют меньше промежуточных продуктов присоединения, чем метилат и этилат натрия, в то время как вода, этанол и соли совсем не дают таких аддуктов. Образование продукта присоединения CH_3ONa к $CF_3COOC_2H_5$ обратимо. Последовательное замещение H в $CH_3COOC_2H_5$ на атомы F смещает равновесие в сторону продукта присоединения. При увеличении длины цепи эфира вероятность образования аддуктов понижается. Предполагается, что медленная стадия в гидролизе заключается, вероятно, в присоединении иона OH^- к карбонильному углеродному атому. Сообщение I, см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1626. Е. П.

22331. Промежуточное образование дегидробензола (циклогексадиенина). Виттиг, Помер (Intermediäre Bildung von Dehydrobenzol (Cyclohexadienin). Wittig G., Pohmer Liselotte), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 13, 348 (нем.)

Для доказательства промежуточного образования дегидробензола (I) (ср. РЖХим, 1955, 40125) была исследована р-ция между *о*-бромфторбензолом (II) и амальгамой Li в фуране, получено в-во $C_{10}H_8O$ (III), выход 76%, т. пл. 55—56°. III сублимируется без разложения в высоком вакууме и переходит в α-нафтол при кипячении в CH_3OH-HCl. Гидрирование III на Pd/C дает масло, которое при длительном кипячении с CH_3OH-HCl превращается в нафталин с выходом 62%. Эти превращения доказывают, что III является 1,4-дигидро-

1,4-эндооксинафталином (IV), образовавшимся за счет присутствия в реакционной смеси I, вступившего в диеновую конденсацию с фураном. I, вероятно, образуется по схеме II $\xrightarrow{Li}$ *о*-литийфторбензол → I + LiF. Э. К.

22332. Реакции с N^{15}. XII. Механизм образования фенилазида при диазореакции. К л у з и у с, Х ю р ц е л е р (Reaktionen mit ^{15}N. XII. Mechanismus der Phenylazidbildung bei der Diazoreaktion. C l u s i u s K l a u s, H ü r z e l e r H a n s), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 3, 798—804 (нем.)

С помощью соединений, меченных N^{15}, изучался механизм образования фенилазида (I) при р-ции иона бензолдиазония с ионом азида. Проводились три серии опытов: (при 0°) в первой — метился $N_{(1)}$ атом бензолдиазония (атом *a*), во второй — $N_{(2)}$ атом (атом *b*), в третьей $N_{(1)}$ — атом азида (атом *c*) (см. схему). Полученный I расщеплялся через диазоаминобензол на $C_6H_5NH_2$ и NH_3 или действием HCl на хлоранилин и N_2. Изотопный анализ продуктов расщепления показал, что р-ция не протекает по-обычному

$$[C_6H_5\overset{a}{N} = \overset{b}{N}]^+ (II) + [\overset{c}{N} = \overset{d}{N} = \overset{c}{N}]^- (III) \xrightarrow{A} C_6H_5\overset{c}{N} = \overset{d}{N} = \overset{c}{N} + \overset{a}{N} \equiv \overset{b}{N}; \quad II + III \xrightarrow{Б} C_6H_5\overset{a}{N} = \overset{b}{N} = \overset{c}{N} + \overset{d}{N} \equiv \overset{c}{N};$$

$$II + III \xrightarrow{B} C_6H_5\overset{a}{N} = \overset{c}{N} = \overset{d}{N} + \overset{c}{N} \equiv \overset{d}{N}$$

механизму обмена (схема *A*), а на 85% проходит по схеме *Б* и на 15% по схеме *В*. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 12743. М. Л.

22333. Электронные интерпретации механизмов органических реакций. 14. Реакция N-окиси пиколиновой кислоты с толуолсульфохлоридом. М а ц у м у р а (有機反應機構の電子說的研究(第14報. ピコリン酸№オキサイドとp-トルエンスルフオン酸クロライドとの反應について. 松村榮三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 7, 547—550 (япон.)

Реакция N-окиси пиколиновой к-ты (I) с *n*-толуолсульфохлоридом (II) не идет в бензоле, но после отгонки р-рителя в вакууме и нагревании до 115—120° образуется-*n*-толуолсульфонат 2-оксипиридина (III), т. пл.

I + II $\xrightarrow{-HCl}$ [N-оксид с (+)COO$^{(-)}$ и O ← $SO_2C_7H_7$] $\xrightarrow{-CO_2}$ [пиридин ← $OSO_2C_7H_7$] $\xrightarrow{H_2O}$ [2-оксипиридиний, N–H]$(SO_3C_7H_7)^-$

158°, *n*-толуолсульфонат ди-2-пиридилового эфира (IV), т. пл. >360°, и следы N-окиси пиридина, причем выделяется HCl и CO_2. Чистый α-(*n*-толуолсульфонилокси)-пиридин (V) при стоянии ~4 лет при ~20° частично превращается в III. Предлагается схема образования III. Авторы считают, что IV образуется в результате взаимодействия III с V. I была получена окислением метилового эфира пиколиновой к-ты перфталевой к-той при стоянии 1 месяц при низкой т-ре и последующим гидролизом 10%-ной HCl. Сообщение 13 см. РЖХим, 1955, 13869. И. С.-З.

22334. Отступления от нормального течения реакции Михаэлиса — Арбузова. К р ё й т ц к а м п, К а й з е р (Über Abweichungen vom normalen Verlauf der Michaelis — Arbusow-Reaktion. K r e u t z k a m p N., K a y s e r H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 415 (нем.)

Найдено, что при взаимодействии с α-хлорацетоуксусным эфиром (I) триалкилфосфиты вместо эфиров фосфиновых к-т (II), образующихся при нормальном течении р-ции Михаэлиса—Арбузова, дают изомерные эфиры фосфорной к-ты (III): I + $P(OR')_3$ → ROOCCH = C-$(CH_3)OPO(OR')_2$ + R'Cl. Установлено, что так же реагируют α-галоидопроизводные β-дикарбонильных соединений и α-галоидопроизводные альдегидов и кетонов с сильным электроотрицательным заместителем в α-положении. В зависимости от условий р-ции и реагирующих соединений образуется смесь II и III или только III. Полученные III обладают физиологич. действием (вызывают сокращение зрачка). Показано, что, если в β-дикарбонильном соединении галоид имеет положительный характер (хлорбензоилацетон, трибензоилхлорметан), под действием $P(OR)_3$ он замещается на водород. Высказано предположение, что эти р-ции идут через свободные радикалы, так как они ускоряются перекисями и УФ-светом. Так же реагируют N-хлорамины и -амиды. Н. В.

22335. Присоединение по Михаэлю диэтилового эфира метилмалоновой кислоты к этиловому эфиру кротоновой-(карбонил C^{14}) кислоты. К вопросу о выяснении механизма аномального присоединения. С и м а м у р а, И н е м о т о, С у э х и р о (The Michael addition of diethyl methylmalonate to ethyl crotonate (carbonyl C^{14}). A contribution to the elucidation of the mechanism of the abnormal addition. S i m a m u r a O s a m u, I n a m o t o N a o k i, S u e h i r o T a d a s h i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 4, 221—225 (англ.)

С целью выяснения механизма аномального присоединения по Михаэлю была проведена конденсация диэтилового эфира метилмалоновой к-ты (I) с $CH_3CH = CH$-$C^{14}OOC_2H_5$ (II) в присутствии 1 *экв*. C_2H_5ONa (III). Продукт р-ции имел строение $C_2H_5OOCCH(CH_3)CH(CH_3)$-$CH(COOC_2H_5)C^{14}OOC_2H_5$ (IV), что было установлено его гидролизом и последующим декарбоксилированием образовавшейся трикарбоновой к-ты в дикарбоновую, давшим CO_2 с активностью (*a*) 42% от *a* углерода карбонильной группы исходного II. Образование IV возможно лишь путем перемещения остатка $COOC_2H_5$ в промежуточном продукте (A) (предложен механизм об-

$CH_3CH{=}CHC^{14}OOC_2H_5$ + $CH_3\overset{..}{C}(COOC_2H_5)_2$ → $CH_3CH{-}\overset{(-)}{C}HC^{14}OOC_2H_5$, $CH_3C(COOC_2H_5){-}COOC_2H_5$ (A) → $CH_3CH{-}CHC^{14}OOC_2H_5$, $CH_3C(C_2H_5OOC){-}C(OC_2H_5){-}O^{(-)}$ →

→ $CH_3CHCH(C^{14}OOC_2H_5)(COOC_2H_5)$, $CH_3\overset{(-)}{C}COOC_2H_5$ → $CH_3CH\overset{(-)}{C}(C^{14}OOC_2H_5)(COOC_2H_5)$, $CH_3CHCOOC_2H_5$ $\xrightarrow{H^+}$ IV

разования IV) и невозможно по схемам Торпа, Михаэля и Росса (J. Chem. Soc., 1900, **77**, 923; J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 4598), по которым должен бы был образоваться продукт строения $C_2H_5OOC^{14}CH(CH_3)CH(CH_3)$-$CH(COOC_2H_5)_2$. В тех случаях, когда в реакционной среде имеется к-та, способная передать протон на свободную электронную пару A, миграция $COOC_2H_5$ не происходит и образуется продукт нормального присоединения по Михаэлю. Это имеет место в присутствии $^1/_6$ *экв* III, так как I, который в этих условиях не полностью переходит в Na-производное, служит донором протонов. Развитая теория предсказывает, что конденсации соединений типа $CR_2 = CHCOOC_2H_5$ с алкилмалоновыми эфирами могут быть аномальными, а конденсации в-в типа $CR_2 = CRCOOC_2H_5$ должны протекать нормально. $CH_3CH = CHC^{14}OOH$ (V) получена по схемам: 1) $CH_2 = CHCH_2MgBr + C^{14}O_2 \rightarrow CH_2 = CHCH_2C^{14}OOH \xrightarrow{50\%\text{-ная } H_2SO_4}$ V. Выход по *a* CO_2 4,9%; 2) $CH_2 =$ $=CHCH_2Br + KC^{14}N \xrightarrow{100°} CH_2{=}CHCH_2C^{14}N \xrightarrow{50\%\text{-ная } H_2SO_4,\ 100°}$

V. Выход по *a* $KC^{14}N$ 25%. Для получения II 1,1 *г* V нейтрализовалась водн. NaOH. Соль высушивалась при 120° и давл. $5 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст., нагревалась 1 час. при 180—210° с 3,8 *мл* этилфосфата и реакционная смесь перегонялась при $2 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Выход II 1,3 *г*. Для проведения присоединения по Михаэлю к 0,5 *г* суспензии Na в 100 *мл* абс. эфира прибавлялись 1,3 *г* абс. спирта, 3,8 *г* I и р-р 2,21 *г* II в 50 *мл* абс. эфира. После 5-часового нагревания прибавлялся р-р 1,6 *г* CH_3COOH в 12,5 *мл* воды. Из эфирного слоя выделено 1,7 *г* IV, т. кип. 130—131°/3 *мм*. Гидролиз IV р-ром NaOH дал $C_2H_5OOCCH(CH_3)CH(CH_3)CH(COOH)C^{14}$-OOH VI, выход 1,1 *г*. Декарбоксилирование VI (1 час в вакууме при 180°) дает CO_2, *a* которого измерялось (в виде $BaCO_3$). Для других в-в определялось *a* в CO_2, образованного их окислением (Van Slyke D. D., Folch J., J. Biol. Chem., 1940, **136**, 509). И. Г.

22336. Стереохимия алкилирования ароматических соединений. II. Термическая перегруппировка алкилариловых эфиров. **Харт, Элеутерио** (The stereochemistry of aromatic alkylations. II. The thermal rearrangement of alkyl aryl ethers. Hart Harold, Eleuterio Herbert S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, 519—522 (англ.)

Перегруппировка алкилариловых эфиров в алкилфенолы может протекать либо внутримолекулярно (аналогично кляйзеновской перегруппировке аллилфениловых эфиров), либо межмолекулярно. С целью выяснения путей, по которым протекает такая перегруппировка, были приготовлены оптически активные α-фенилэтиловые эфиры фенола (I), *п*-крезола (II), 2,6-ксиленола (III) и мезитола (IV) и изучено их поведение при нагревании. Изучение кинетики р-ции α-фенилэтилхлорида (V) с фенолятом натрия (VI) показало, что эта р-ция протекает аналогично р-ции V с CH_3O^- и $C_2H_5O^-$ (Hughes E. D. и др., J. Chem. Soc., 1937, 1201), по механизму S_N 2 с инверсией конфигурации. Авторы полагают, что взаимодействие V с ионами II, III и IV происходит по тому же механизму. Исходя из этого и из результатов измерений оптич. вращения α-фенилэтилариловых эфиров, получаемых действием V на соответствующие фенолы, приписаны конфигурации и определены миним. значения мол. вращения: α-фенилэтилфенилового эфира (VII), $[\alpha]_D^{25}$ +41,1°; α-фенилэтил-*п*-толилового эфира (VIII), $[\alpha]_D^{25}$ +18,0° (*c* 40; бзл.); α-фенилэтил-2,6-ксилилового эфира (IX), $[\alpha]_D^{25}$ —51,0°, и α-фенилэтилмезитилового эфира (X), $[\alpha]_D^{25}$ —88,0°. При нагревании VII, VIII или IX при 200° 5 час. с выходом 25—35% происходило образование соответствующих оптически активных α-фенилэтиловых эфиров фенолов (ФФ), приблизительно 20%-ной оптич. чистоты, а также некоторого кол-ва стирола (XI) и других побочных продуктов, причем в случае VII была получена смесь 85% орто- и 15% пара-изомера ФФ. Конфигурация и миним. значения оптич. вращения образующихся ФФ были установлены ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 18624). Поскольку в этих р-циях α-фенилэтильная группа мигрирует с частичным сохранением оптич. конфигурации, процесс является внутримолекулярным, тогда как возникновение продуктов расщепления (XI и др.) и рацемизация образующихся ФФ указывают на одновременное межмолекулярное течение р-ции. Потеря оптич. активности является следствием образования симметрич. промежуточного α-фенилэтильного иона или радикала, который либо теряет H_2, образуя XI, либо реагирует с фенолами, давая ФФ. Это предположение подтверждено нагреванием оптически активного X с избытком I, в результате чего была получена полностью рацемизованная смесь орто- и пара-изомеров (α-фенилэтил)-фенола (XII). Кинетика взаимодействия VI с V изучалась в абс. спирте при 29,5 ± 0,1°. 0,060 моля VII нагревают при 200° 5 час., причем отгоняется небольшое кол-во XI. Продукт р-ции экстрагируют петр. эфиром, экстракт промывают 10%-ным р-ром NaOH. Из щел. р-ра получают I (0,016 моля) и XII (0,020 моля). Аналогично из 0,056 моля VIII получают II (0,018 моля) и 2-(α-фенилэтил)-*п*-крезол (0,014 моля); из 0,053 моля IX получают III (0,025 моля) и 4-(α-фенилэтил)-2,6-ксиленол (0,012 моля). В. А.

22337. Стереохимия алкилирования ароматических соединений. Часть IV. Стереохимическое доказательство механизма согласованного замещения при кислотном ароматическом алкилировании. Алкилирование фенолов в ядро хлористым α-фенилэтилом. **Харт, Сплитхофф, Элеутерио** (Stereochemistry of aromatic alkylations. Paper IV. Stereochemical evidence for a concerted displacement mechanism in acidic aromatic alkylations. The nuclear alkylation of phenols with α-phenethyl chloride. Hart Harold, Spliethoff William L., Eleuterio Herbert S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4547—4550 (англ.)

С целью исследования стереохимии ароматич. алкилирования изучено алкилирование некоторых фенолов рацемическим и оптически активным хлористым α-фенилэтилом (I) в отсутствие катализаторов. Р-ция I с фенолом (II) происходила спонтанно при ~20° и привела к смеси *о*- (III) и *п*-α-фенилэтилфенолов (IV). *п*-Крезол (V), *п*-хлорфенол (VI) и 2,6-ксиленол (VII) при аналогичном алкилировании дали, соответственно, *о*-α-фенилэтил-*п*-крезол (VIII), *о*-α-фенилэтил-*п*-хлорфенол (IX) и 4-α-фенилэтил-2,6-ксиленол (X). Взаимодействием V, VI и VII с оптически активным I получены оптически активные VIII, IX и X, причем установлено, что алкилирование V идет с сохранением конфигурации, а алкилирование VII сопровождается инверсией (ранее VIII и X были конфигурационно связаны с I; см. РЖХим, 1955, 16234, 18624). Для того чтобы определить, является ли сохранение конфигурации общим явлением для *о*-алкилирования, изучена конфигурация IX. Ранее (см. выше) найдено, что образование (+)-*п*-хлорфенил-α-фенилэтилового эфира (XI) и (+)-IX из (+)-I и VI в ацетоне в присутствии K_2CO_3 сопровождается инверсией, а термич. перегруппировка продуктов О-алкилирования в продукты С-алкилирования идет с сохранением конфигурации. Получающийся так (+)-IX имеет знак вращения противоположный, чем у IX, образующегося из I и VI в отсутствие р-рителя и катализаторов. Наконец, удаление Cl из (—)-IX привело к (+)-III, имеющему конфигурацию, одинаковую с (+)-I. Следовательно, *о*-алкилирование всегда протекает с сохранением конфигурации. Взаимодействие фенолов с оптически активным I сопровождается сильной рацемизацией. При проведении р-ции II с I в течение короткого времени с последующим выделением исходного I показано, что процесс рацемизации I предшествует алкилированию. Изучением продуктов р-ции II и V с оптически активным I, выделяемых через разные промежутки времени, и последующим экстраполированием полученных значений вращения до нулевого времени установлено, что в этих случаях имеет место ~10%-ное сохранение оптич. чистоты образующихся соединений. Сохранение конфигурации при алкилировании V и VI оптически активным I противоречит ионному механизму, принятому для р-ции Фриделя — Крафтса, поэтому авторы предполагают, что взаимодействие в значительной степени идет по циклич. механизму, при котором *о*-С-атом в феноле является

нуклеофильным партнером, а OH-группа — кислым катализатором в удалении Cl-атома из **I** и, таким образом, процесс является согласованным (аналогично S_N1-механизму) и приводит к сохранению конфигурации у асимметрич. C-атома. Этот согласованный механизм может иметь место лишь в случае алкилирования в орто-положение к OH-группе, и даже тогда основным является ионный механизм, так как рацемизация преобладает. Смесь 1,00 моля **II** и 0,50 моля рацемич. **I** нагревают 6 час. при 60° и после перегонки получают исходный **I** (54,0 *г*) смесь 55% **III** и 45% **IV** (установлено спектрофотометрически), выход 74,2%, т. кип. 165—180°/5—6 *мм* и, повидимому, 2,4-ди-(-α-фенилэтил)-фенол, выход 16,4%, т. кип. 235—240°/6—7 *мм*. К 0,21 моля **II**, нагретого до 55°, за 45 мин. при перемешивании прибавляют 0,064 моля (—)-**I** (α_D^{25} —41,6°), перемешивают еще 30 мин. и получают смесь оптически активных **III** и **IV**, выход 80,5%, т. кип. 165—180°/5—6 *мм*, α_D^{25} — 0,35° (*l* 1), и непрореагировавшего **I** (13,5 *г*). 57 *мл* 5 *M* р-ра (+)-**I** (α_D^{25} +55,55°) и **V** в C_6H_6 нагревают 30 мин. при 50,0 ± 0,1°, разбавляют 200 *мл* C_6H_6, экстрагируют р-ром Кляйзена и получают в органич. слое 33,5 *г* не вошедшего в р-цию (+)-**I** (α_D^{25} +42,06°), а в щел. слое — **V** (25,2 *г*) и **VIII**, выход 4,8 *г*, α_D^{25} —0,84° (*l* 1). Смесь 0,070 моля (+)-**I** (α_D^{25} +22,9°) и 0,70 моля **VII** нагревают 5 час. при 100° и получают **X**, выход 0,035 моля, т. кип. 143—145°/1 *мм*, α_D^{25} +0,09° (*l* 1). Смесь 0,100 моля **VI** и 0,050 моля (+)-**I** (α_D^{25} +29,5°) нагревают 1 час при 100° и получают **IX**, выход 75%, т. кип. 155°/2 *мм*, α_D^{25} —0,24° (*l* 1). **VI** алкилируют (+)-**I** (α_D^{25} +32,1°) в ацетоне в присутствии K_2CO_3, как описано ранее (см. выше), и получают **XI**, выход 60%, т. пл. 66,4—67,0° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{25}$ +1,31° (*c* 32; бзл.) и **IX**, выход 4%, α_D^{25} +2,60 (*l* 1). 10 *г* **XI** перегруппировывают, как описано ранее (см. выше), и получают **IX**, выход 1,5 *г*, α_D^{25} +0,80. 10 *г* **IX** (α_D^{25} —0,24) восстанавливают Ni-Al-сплавом в водн. р-ре NaOH (Papa D. и др. J. Organ. Chem., 1942, **7**, 587) и получают **III**, выход 81%, α_D^{25} +0,064 ± 0,005°. В. А.

22338. Рацемизация усниновой кислоты. М а к - К е н з и (The racemization of usnic acid. M a c - K e n z i e S c o t t), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2214—2216 (англ.)

Скорость рацемизации усниновой к-ты (**I**) увеличивается с возрастающей основностью р-рителя (диоксан, ацетонитрил, метилэтилкетон, анизол, толуол, хлорбензол, декалин, бициклогексил) по закону $v = k$ [**I**] [основание] (поляриметрич. определения). Действие основания не сводится к ионизации **I** (Na-соль **I** не рацемизуется в данных условиях), а также не к диенолизации (диацетат **I** рацемизуется в диоксане гораздо быстрее, чем **I**). Ф-ла **I** хорошо согласуется с действием основания (*B*) на связь *a* по обратному альдольному механизму (Fosten R. T. и др., J. Chem. Soc., 1939, 1595), а также с неспособностью солей **I** к рацемизации (трикетогруппировка участвует в солеобразовании, CO-группа связи *a* при этом дезактивируется) и с другими р-циями **I**, в которых *B* осуществляет перенос H и образование устойчивого продукта, напр. этилового эфира (присоединением C_2H_5OH к моноацетату **I**). В результате нагревания **I** с *м*-ксилолом (45 час.) имеет место только рацемизация, но не присоединение углеводорода; так как ароматич. углеводороды могут действовать как основания, участвуя в «π-комплексах» (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3570), это не противоречит концепции обратного альдольного механизма. Закономерности рацемизации **I** могут быть объяснены, однако, также с точки зрения других ф-л **I**, в которых $C_{(1)}$ связан с $C_{(2)}$ или $C_{(3)}$; в том или другом случае каталитич. эффект основания очевидно обусловлен отщеплением H^+ от асимметрич. C, что находится в хорошем соответствии с пропорциональностью ΔS и $E_{акт}$ в широком диапазоне основностей р-рителей по отношению к протону. Пропорциональность ΔS и $E_{акт}$ свидетельствует о едином механизме рацемизации и исключает возможность гомолитич. разрыва связи *б* (в таком случае эффект р-рителя может быть различ.). При облучении р-ра **I** в безводн. диоксане (1,873 *г* в 500 *мл*) в кварцевой колбе Hg-лампой (140 *вт*) при 45—47° в течение 89 час. происходит рацемизация на 65%. Л. М.

22339. Флуоресцентная реакция витамина C. V. Механизм реакции. О г а в а （ビタミンCの螢光反應（第5報）反應機序に就いて．小川俊太郎），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 4, 309—316 (япон.)

Исследовался механизм взаимодействия р-ров дегидроаскорбиновой к-ты (**I**) и *o*-фенилендиамина (**II**), сопровождающегося флуоресценцией. Синтезированы 2-(*l*-глицеродиоксиэтил) - 3 - кетофуро - (2,3-b) - хиноксалин, (**III**), 7-(*l*-глицеродиоксиэтил)-13,14-фуро-(2,3-b, 3,4-b')-дихиноксалин (**IV**), т. пл. 177° (разл.), и 3-(*l*-глицеродиоксиэтил)-1-кетофуро-(3,4-b)-хиноксалин (**V**), т. пл. 185—186° (разл.), идентифицированные соответствующими фенилгидразонами и изучена их флуоресценция, УФ-спектры и хроматография на бумаге. Показано, что из изученных в-в лишь **III** обладает свойствами, полностью идентичными свойствам флуоресцирующего в-ва, образующегося из **I** и **II**. При взаимодействии **I** с 2 молями **II** или **III** с 1 молем **II** образуется **IV** (выход 100%), дающий при гидролизе с HCl нефлуоресцирующий **V** (выход 75%). Сообщения III и IV см. РЖХимБх, 1955, 9727. В. Д.

22340. Механизмы реакций. III. Карбинольно-карбонильные равновесия. Ф р а н ц е н, К р а у х (Carbinol-Carbonyl-Gleichgewichte. Reaktionsmechanismen III. F r a n z e n V o l k e r, K r a u c h H e l m u t), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 6, 169—171 (нем.)

Краткий обзор работ по механизму превращений в окислительно-восстановительных системах, состоящих из смеси карбонильного и карбинольного соединений. Превращениями такого типа с переносом H^- объясняются восстановление карбонильных соединений алкоголятами, р-ция Меервейна-Понндорфа, р-ция Оппенауера, побочные восстановительные процессы при Mg-органич. синтезе, рацемизация оптически активных карбинолов, р-ция Канниццаро, р-ция Тищенко и др. Кратко рассматриваются такого рода биохим. превращения. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 12750. В. П.

22341. Механизмы реакций. IV. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Ф р а н ц е н, К р а у х (Reaktionsmechanismen. IV. Die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion. F r a n z e n V o l k e r, K r a u c h H e l m u t), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 8, 243—244 (нем.)

Обзор работ по механизму р-ции восстановления карбонильных соединений алкоголятами Al. М. В.

22342. Механизмы реакций. V. Реакция Принса. Францен, Краух (Reaktionsmechanismen. V. Die Prins-reaktion. Franzen Volker, Krauch Helmut), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 10, 335—337 (нем.)

Обзор по механизму катализируемой к-тами р-ции олефинов с CH_2O. М. В.

22343. Механизмы реакций. VI. Реакция Канниццаро. Францен, Краух (Reaktionsmechanismen. VI. Die Cannizzaro-reakrion. Franzen V., Krauch H.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 13, 432—434 (нем.)

Обзор работ по механизму р-ции Канниццаро. Отмечается, что эта р-ция может быть отнесена к числу нуклеофильных перегруппировок, отличающихся мигрирующим анионом (в данном случае H^-). Рассматривается также механизм энзиматич. р-ций такого рода. Библ. 20 назв. Р. Ц.

22344. Механизмы реакций. VII. Реакции озонирования. Францен, Краух (Reaktionsmechanismen. VII. Ozonisierungs-Reaktionen. Franzen Volker, Krauch Helmut), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 14, 468—471 (нем.)

Обзор. Библ. 43 назв. М. В.

22345. Механизмы реакций. VIII. Пиролиз сложных эфиров (реакция Чугаева). Францен, Краух (Reaktionsmechanismen. VIII. Esterpyrolyse (Tschugaeff-reaktion). Franzen Volker, Krauch Helmut), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 16, 548—550 (нем.)

Обзор. Библ. 31 назв. М. В.

22346. Механизмы реакций. IX. Расщепление кетонов надкислотами (реакция Байера-Виллигера). Францен, Краух (Reaktionsmechanismen. IX. Ketonspaltung durch Persäure (Baeyer-Villiger-Reaktion) Franzen Volker, Krauch Helmut), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 18, 627—628 (нем.)

Обзор, посвященный механизму расщепления кетонов надкислотами. Подчеркивается общность механизма этой р-ции с р-циями других нуклеофильных перегруппировок (бекмановская, пинаколиновая и др.), протекающих с промежуточным образованием катиона. Библ. 26 назв. Л. Х.

См. также: Строение органич. соед. 21671—21675, 21678, 21679, 21685, 21692—21696, 21724, 21726, 21728—21631, 21747, 21757, 22367, 22383, 22439, 22486, 22539, 22540, 22543—22546, 22560, 22563, 22571, 22587, 22588. Реакционная способность 21669, 21680, 21705, 22350, 22354, 22410, 22440. Механизм и кинетика р-ций 21976, 21978—21982, 21991—22009, 22032, 22041, 22043, 22046—22051, 22348, 22395, 22417, 22418, 24425, 22461, 22492, 22503, 22558, 22566, 22570, 22634, 22635, 22347. Др. вопр. 21539, 21544, 21581.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

22347. Вклад китайских ученых в органическую химию. Часть I (продолжение). Цепные соединения. У Цзюнь-хэ, Чжу Чжао-юань (中國化學家對於有機綜合化學的貢獻·第一部份鏈狀化合物(續), 吳鈞和. 朱兆元), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 10, 453—457 (кит.)

Обзор. Библ. 36 назв. См. РЖХим, 1955, 54973. Г. К.

22348. Изомерные превращения олефиновых углеводородов над алюмосиликатами. Сообщение 2. Петров А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 1, 124—132

Изучена изомеризация 4-метилпентена-1 (I), 5-метилгексена-1 (II), 6-метилгептена-1 (III), гептена-1 (IV), 4,4-диметилпентена-1 (V), 2,3,3-триметилбутена-1 (VI), гексадиена-1,5 (VII), 3-этилпентена-2 (VIII), 2-метилгексена-2 (IX), а также 1-этилциклопентена-1 (X), 1-этилциклогексена-1 (XI), 1-пропилциклогексена-1 (XII), аллилциклогексена (XIII) и аллилбензола (XIV) над алюмосиликатным катализатором при 250°. Наблюдающиеся структурные изменения объясняются с помощью схемы, предполагающей промежуточное образование циклопропановых углеводородов. Наиболее характерны следующие изомерные превращения: 1) изомеризация *н*-алкенов в моноалкилалкены с алкильной группой по месту двойной связи; 2) образование из моноалкиленов, с удаленной от кратной связи боковой алкильной группой, диалкилалкенов; 3) разрушение группировки четвертичного углеродного атома, за исключением тех случаев, когда, кроме четвертичного, в молекуле имеется третичный углеродный атом с примыкающей к нему кратной связью; 4) превращение цикленов состава C_7 и выше в смесь шестичленных ($^2/_3$) и пятичленных ($^1/_3$) нафтенов; 5) превращение углеводородов с первично-вторичной двойной связью в несимметричнозамещ. производные этилена, за счет легкого передвижения двойной связи и 6) уменьшение числа углеродных атомов в боковых алкильных группах. Конечный результат превращений олефинов над алюмосиликатом рассматривается как совокупность процессов изомеризации и перераспределения водорода, при которой в первую очередь образуются формы непредельных углеводородов, мало склонных в условиях опыта к изомеризации и легко насыщающиеся за счет перераспределения водорода. Наиболее характерными формами образующихся при 250° предельных углеводородов состава C_6—C_8 являются 2-метилалканы, 2,3-, 2,4- и 2,5-диметилалканы, метилциклопентан, метилциклогексан (XV), а также 1,3-диметилциклопентан (XVI) и 1,4-диметилциклогексан (XVII). Методика проведения опытов и анализ продуктов р-ции описаны в предыдущем сообщении (см. сообщение 1, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, № 6, 745). Время опыта 100 мин., объемная скорость 0,2 *л/л час* для I — IX и 0,6 *л/л час* для X—XIV. В случае XI продукт р-ции анализировали гидрированием фракции C_8 катализата с последующим окислением $KMnO_4$. В тех случаях, когда изучали состав непредельной части катализата, ее гидробромировали и бромиды переводили через Mg-органич. соединения в предельные углеводороды. Результаты опытов по изомеризации I—IX (исходный углеводород а — состав предельной части катализата, б — состав непредельной части катализата, после ее превращения в предельные углеводороды): **I**, а) 2-метилпентан, 2,3-диметилбутан (**XVIII**); **II**, а) 2-метилгексан (**XIX**), 2,4-диметилпентан (**XX**), в меньших кол-вах — 2,3-диметилпентан (**XXI**), б) аналогичен а); **III**, а) 2-метилгептан, 2,5-диметилгексан, в меньших кол-вах —2,4- и 2,3-диметилгексаны, б) аналогичен а); **IV**, а) **XIX**, 3-метилгексан (**XXII**), немного **XX**, б) **XIX** и **XXII**; **V**, а) **XXI**, **XIX**; **VI**, а) 2,2,3-триметилбутан (**XXIII**), немного **XX**, б) равные кол-ва **XXIII** и **XX**; **VII**, а) 2-метилпентан, немного **XVIII**; **VIII**, а) **XIX**, **XXII**, немного **XX**; **IX**, а) **XIX**, **XXII**, **XX**. Результаты опытов по изомеризации X — XIV [исходный углеводород, состав катализата-а) в опытах при 250° и б) в опытах при 400°]: **X**, а) 45% пятичленных цикланов (**XXIV**), 55% **XV**, б) 27% **XV**, 8% толуола, 65% **XXIV** (в основном **XVI**); **XI**, а) 35% **XXIV**, 65% **XXII**, б) 42% **XXIV**, 20% ксилолов, 38% шестичленных цикланов (**XXV**), **XXII**, немного 1,3-диметилциклогексана; **XII**, а) 72% **XXV**, 28% **XXIV**; **XIII**, а) 64% **XXV**, 36% **XXIV**; **XIV**, а) моноалкилбензол. Приведены константы исходных углеводородов, **I** — **XIV**. А. Ф.

22349. Синтез, исследование и каталитическое гидрирование тетрабутилбутиндиола. Залькинд Ю. С., Долиашвили К. А. Сообщ. АН ГрузССР, **15**, № 3, 1954, 151—157

При гидрировании 1,1,4,4-тетраметилбутин-2-диола-1,4, 1,4-диметил-1,4-диизопропилбутин-2-диола-1,4, 1,1,4,4,-тетраэтилбутин-2-диола-1,4 (I) скорость гидрирования уменьшается с увеличением длины цепи радикала и мол. веса. Однако, вероятно, в результате больших пространственных затруднений, I гидрируется труднее 1,1,4,4-тетрабутилбутин-2-диола-1,4 (II). Скорость гидрирования II над Pd возрастает с увеличением кол-ва катализатора. Для синтеза II к 56 *г* KOH в 100 *мл* абс. эфира при —10° в атмосфере ацетилена в течение 4 час. добавляется 42 *г* дибутилкетона в 100 *мл* эфира. Реакционная смесь после 24 час. обрабатывается водой. Выход II 60%, т. пл. 129—130°. Гидрирование II в спирте над коллоидным Pd на крахмале дает 1,1,4,4-тетрабутилбутен-2-диол-1,4, т. пл. 93—95°. Гидрирование II над Pt-чернью в спирте идет очень медленно и дает 1,1,4,4-тетрабутилбутандиол-1,4, т. пл. 82—86°. Б. Г.

22350. Аллильные перегруппировки при дегидрохлорировании 1,3,4,6-тетра-Н-октахлоргексена-1 спиртовыми щелочами. Редиг, Киперт (Allylumlagerungen bei der Dehydrochlorierung von 1,3,4,6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) durch alkoholische Alkalien. Roedig Alfred, Kiepert Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1955, **593**, № 1, 71—80 (нем.)

$CHCl = CClCHClCHClCCl_2CHCl_2$ (I) превращается при дегидрохлорировании (ДГХ) на холоду спирт. р-рами щелочей в $CCl_2 = CClCH = CHCCl = CCl_2$ (II) и гексахлоргексатриен строения $CHCl = CClCH = CClCCl = CCl_2$ (III) или менее вероятного строения $CHCl = CClCCl = CHCCl = CCl_2$ (IV). При ДГХ I в условиях, применявшихся Принсом (Prins A. J., Recueil trav. chim., 1949, **68**, 217) образуются II и пентахлорбензол (V); последнему, повидимому, предшествует термически лабильное соединение типа III, IV или их производных. Приписанное Принсом кристаллич. продукту ДГХ I с т. пл. 98,7—99° строение III или IV неверно, в действительности это II. ДГХ I на холоду в II и III протекает одновременно по двум различным направлениям через общий промежуточный продукт $CHCl = CClCHCl$-$CHClCCl = CCl_2$ (VI), образующийся при отщеплении от I HCl. VI может либо перейти в III, либо превратиться в II в результате двойной аллильной перегруппировки. С увеличением склонности спиртов, применяемых как р-рители, к ассоциации уменьшается их способность к аллильной перегруппировке; поэтому выход II растет, а выход III или (IV) падает с увеличением длины цепи спирта и с переходом от первичных спиртов ко вторичным и третичным. При т-ре р-ции 0—10° выходы II и III или (IV) в зависимости от реакционной среды имеют значения (в %): KOH в CH_3OH, II 13, III 84; CH_3ONa в CH_3OH, II 85, III 82,5; KOH в спирте, II 47, III 49; KOH в *изо*-C_3H_7OH, II 72,5, III 20; NaOH в $(CH_3)_3COH$, II 72,5, III 20. II, т. пл. 98—98,5°, легко окисляется озоном (Roedig A., Experientia, 1948, 4, 305). III или IV, маслянистое в-во, после разрушения сопутствующей ему примеси II озонированием имеет n_D^{20} 1,5570, постепенно отщепляет HCl, превращаясь в V. III (или IV) присоединяет Cl (в запаянной трубке), образуя декахлоргексан $CHCl_2CCl_2$-$CHClCCl_2CCl = CCl_2$ (или $CHCl_2CCl_2CCl_2CHClCCl$-CCl_2), т. кип. 125—129°/0,05 *мм*, n_D^{20} 1,5773, который при т-ре >250° отщепляет Cl и HCl с образованием перхлорбензола, т. пл. 225,5° (из CCl_4). Б. М.

22351. Гидрирование гидроксильной группы и кратных связей в ненасыщенных спиртах. Тихомирова-Сидорова Н. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1504—1507

Изучалось гидрирование бензилового (I) и коричного (II) спиртов с целью получения спиртов с циклогексильным радикалом. Показано, что восстановление спиртовой группы до алкильной протекает легче, чем гидрирование ароматич. кольца, и труднее, чем гидрирование двойной связи. Наименьшей устойчивостью обладает HO-группа, в α-положении которой находится C_6H_5-радикал. Из продуктов гидрирования 60 *г* I (60 *мл* сп., 2 *г* скелетного Ni, 75 мин., 190—200°, 165 *ат*) выделили 63% толуола и 18,6% циклогексилкарбинола, т. кип. 90°/18 *мм*, 83°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,9207. Аналогично из бензилацетата получили с колич. выходом толуол и CH_3COOH. Из продуктов гидрирования 75 *г* II (85 *мл* спирта, 5 *г* катализатора, 45 мин., 190—200°, 165 *ат*) выделили 30 *г* смеси спирта с пропилбензолом, 7 *г* пропилбензола, 40 *г* гидрокоричного спирта. При гидрировании ацетата II образовались CH_3COOH и пропилбензол. А. Д.

22352. Синтезы глицеридов. I. Синтезы симметричных диглицеридов из диоксиацетона и аллилового спирта. Барри, Крейг (Glyceride synthesis. I. Synthesis of symmetrical diglycerides from dihydroxy acetone and allyl alcohol. Barry P. J., Craig B. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 716—721 (англ.)

1,3-Дистеарин (I) синтезирован следующим образом: диоксиацетон (II) действием $(CH_3CH_2CO)_2O$ (III) переводили в 1,3-дипропионоксиацетон (IV), который с C_2H_5SH давал диэтилмеркапталь IV (V); последний переэтерификацией превращали в диэтилмеркапталь 1,3-дистеароксиацетона (VI), из которого нагреванием с $HgCl_2$ получали 1,3-дистеароксиацетон (VII), каталитически восстановленный в I. Аналогичным путем синтезирован 1,3-дипальмитин (VIII). Так как ненасыщ. диглицериды не могут быть получены по этой схеме, то I и VIII были синтезированы другим путем, исходя из аллилового спирта (IX). Последний переводили в аллилтетрагидропираниловый эфир (X), окислением которого получали 1-тетрагидропиранилглицериловый эфир (XI). Этот эфир ацетилировали и образовавшийся 2,3-диацетокси-XI (XII) переэтерификацией и последующей обработкой HCl переводили в I (соответственно в VIII). I был получен из XI обработкой стеарилхлоридом и последующим действием HCl. 0,55 моля II встряхивают 15 мин. с 0,928 моля III и 100 *мл* пиридина; через 2 суток выливают в воду, извлекают IV эфиром, выход 54%, т. пл. 60—60,5° (из петр. эф.). Смесь 5 *г* IV, 50 *мл* C_2H_5SH и 2,5 *г* $ZnCl_2$ (безводн.) выдерживают 24 часа при охлаждении и выливают в насыщ. р-р $NaHCO_3$. Извлечением эфиром выделяют V, выход 91%, т. кип. 157—158°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4966. Из IV был получен ранее описанным методом (Hurd, Pollack, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1909) диэтилкеталь, выход 22%, n_D^{25} 1,4296. При нагревании в вакууме 3 *г* V, 6 *г* метилстеарата и 0,3 *мл* насыщ. р-ра CH_3ONa в CH_3OH образовался VI, выход 77%, т. пл. 49,1—49,4°. К р-ру 1 *г* VI в 9,5 *мл* горячего ацетона и 0,5 *мл* воды прибавляют 2,5 *г* $HgCl_2$ в 10 *мл* ацетона и кипятят 4 часа, добавляют еще 25 *мл* ацетона и кипятят 20 мин., получают VII, выход 97%, т. пл. 87—87,5° (из ацетона). При гидрировании 0,67 *г* VII в 75 *мл* тетрагидрофурана (скелетный Ni, 3,5 *ат*, 3 часа, ~20°) получают I, выход 0,65 *г*, т. пл. 78,5—79° (из ацетона). Аналогичным путем V был превращен в диэтилмеркапталь 1,3-дипальмитоксиацетона, выход 81%, т. пл. 39,5—40° (из ацетона). Из последнего получают 1,3-дипальмитоксиацетон, выход 97%, т. пл. 82—82,5°, который при гидрировании дает VIII, т. пл. 72,0°. Смесь 11,5 *г* IX, 17 *г* 2,3-дигидропирана и 1 капля HCl (к-та) встряхивают 3 часа, нейтрализуют $NaHCO_3$ и получают X, выход 78%, т. кип. 165—167°, n_D^{25} 1,4421. Суспензию 106,5 *г* X в 450 *мл* воды окисляют при 5° р-ром 120 *г* $KMnO_4$ в 2550 *мл* воды, выдерживают 2 часа и затем нагревают 1 час. При насыщении фильтрата

K_2CO_3 выделяют **XI**, выход 66,5%, т. кип. 146—149°/4 *мм*, n_D^{25} 1,4736. Ацетилированием 25 *г* **XI** действием 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 150 *мл* пиридина получают **XII**, выход 50%, n_D^{25} 1,4456. Нагревают при 90—95° в вакууме 2,6 *г* **XII**, 6 *г* метилстеарата и 0,2 *мл* насыщ. р-ра CH_3ONa в CH_3OH, к смеси прибавляют петр. эфир и в р-р 30 мин. пропускают HCl (газ), через 1 час выпадает **I**, выход 64%. Подобным образом получают **VIII**, выход 63%, т. пл. 72,5—73,5°. К р-ру 4,6 *г* **XI** в 10 *мл* пиридина и 25 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 10 *г* стеарилхлорида в 10 *мл* $CHCl_3$, выдерживают 1 час и кипятят 12 час. Продукт извлекают петр. эфиром и в р-р пропускают HCl (газ), выпадает **I**, выход 72%. В. М.

22353. Синтезы глицеридов. II. Получение симметричных диглицеридов насыщенных одноосновных кислот из 2-О-бензилглицерина. Порк, Крейг (Glyceride syntheses. II. Preparation of symmetrical saturated monoacid diglycerides from 2-O-benzylglycerol. Porck A. J. E., Craig B. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 3, 1286—1289 (англ.)

1,3-Дистеарин (**I**) и 1,3-дипальмитин (**II**) получены, исходя из 1,3-О-бензилиденглицерина (**III**), превращенного р-цией с $C_6H_5CH_2Cl$ в 1,3-О-бензилиден-2-О-бензилглицерин (**IV**), который гидролизован до 2-О-бензилглицерина (**V**). Ацетилированием **V** получен 1,3-ди-О-ацетил-2-О-бензилглицерин (**VI**), переэтерифицированный метиловыми эфирами стеариновой (**VII**) или пальмитиновой (**VIII**) к-т в 1,3-ди-О-стеароил- или 1,3-ди-О-пальмитоил-2-О-бензилглицерины (**IX**, **X**), которые восстановительным расщеплением превращены в **I** и **II**. К р-ру 250 *г* **III** в 2 *л* $C_6H_5CH_2Cl$ постепенно добавляют при 80—90° 470 *г* KOH, через 1 час отгоняют при 5 *мм* $C_6H_5CH_2Cl$, остаток растворяют в 440 *мл* C_6H_6, приливают 1 *л* петр. эфира, оставляют на ~16 час. при 0° и получают **IV**, выход 78%, т. пл. 77—78° (из бзл.-технич. гексана). Действием спиртово-водного р-ра H_2SO_4 **IV** превращают в **V**, выход 96%, т. пл. 37—38° (из бзл.), **V** обрабатывают смесью $(CH_3CO)_2O$ и безводн. CH_3COONa, получают **VI**, выход 91%, т. кип. 142°/0,7 *мм*, т. пл. 14°, n_D^{25} 1,4884. Смесь 0,075 моля **VI**, 0,15 моля **VII** или **VIII** и 2,2 *мл* 1 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH нагревают 1 час при 100° и 20 *мм*, смешивают с 400 *мл* эфира, отгоняют в вакууме р-ритель, получают **IX**, выход 85%, т. пл. 49,5° (из ацетона) или **X**, выход 85%, т. пл. 40°. 10 *г* **IX** или **X** в 100 *мл* этилацетата гидрируют (3 часа, 760 *мм*, 50°) над 0,2 *г* PdO, р-р охлаждают смесью сухого CO_2-ацетона и получают **I**, выход 98%, т. пл. 80°, или **II**, выход 97%, т. пл. 73,5°. Д. В.

22354. Исследование реакции дехлорирования 1-гептахлорпропана алюминием и о стерических нарушениях мезомерии в полихлорполиенах. Редиг, Киперт (Untersuchungen zum Verlauf der Dechlorierung von 1-Heptachlorpropan durch Aluminium, zugleich Beitrag zur sterischen Mesomeriehinderung von Polychlor-polyenen. Roedig Alfred, Kiepert Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1955, **593**, № 1, 55—70 (нем.)

В развитие работ о действии Al на перхлорпропан (РЖХим, 1954, 17980) показано, что 1-Н-гептахлорпропан (**I**) при действии Al испытывает превращение по схеме: $CCl_3CCl_2CHCl_2 \rightarrow CCl_2 = CClCHCl_2$ (**II**)$\rightarrow$ $\rightarrow CCl_2 = CClCHClCHClCCl = CCl_2$ (**III**) $\rightarrow CCl_2 = CClCH = CHCCl = CCl_2$ (**IV**). Кроме **IV**, в качестве побочных продуктов получаются пентахлорбензол, т. пл. 85—86°, и 1,6-ди-Н-гексахлоргексатриен-1,3,5 (**V**). В зависимости от условий опыта образуются различные в-ва из указанных **II**—**V**. Строение **IV** и **V** подтверждается их р-циями с многими реагентами. 40,5 *г* **I**, 9,5 *г* Al (стружки), 0,5 *г* безводн. $AlCl_3$ в 150 *мл* абс. эфира кипятят 16—30 час. при перемешивании; перегонкой (89—106°/0,05 *мм*) выделен **IV**, выход 2—3 *г*, т. пл. 98—99° (из сп., ацетона или CH_3COOH). **V** очищают от **IV** при длительном действии озона в $CHCl_3$, т. кип. 84—86°/0,05 *мм*, n_D^{20} 1,5750. В литературе (Prince H. J., Recueil trav. chim., 1949, **68**, 217) **IV** ошибочно принят за 1,3- или 1,4-ди-Н-гексахлоргексатриен-1,3,5. При применении Al-порошка (30 час.) получают 7,0 *г* **II**, т. кип. 45—47°/0,1 *мм*, 62—66°/0,5 *мм*, 185°/760 *мм*, n_D^{20} 1,5325. С гранулированным Al (50 час.) получают 5,6 *г* **II** и 1,3 *г* **III**, т. пл. 105—106° (из сп.). **II** в условиях опыта превращается в **III** и **IV** (21,5 *г* **II**, 5 *г* Al-стружек и 200 *мл* эф. с добавкой $AlCl_3$ за 30 час. дают 0,7 *г* **III** + + **IV**, разделенных кристаллизацией из ацетона). 2,5 *г* **III** с 1 *г* Al-стружек и небольшим кол-вом $AlCl_3$ (12 час.) дает **IV**, выход 95%. В мягких условиях при действии NaJ на **II** (кипячение 21,5 *г* **II**, 75 *г* NaJ в 350 *мл* ацетона) получены **III** (2,45 *г*) и **V**, т. кип. 92°/0,005 *мм*, n_D^{20} 1,6020. Строение **IV** подтверждается р-цией с Zn-пылью в спирте (5 *г* **IV**, кипячение 50 час. с 17 *г* Zn-пыли в 50 *мл* сп.) с образованием гексен-3-диина-1,5, который с Br_2 дает 1,3,4,6-тетра-Н-гексабромгексадиен-1,5, т. пл. 178° (из хлф.) (выход 1,5 *г*). Озонированием 5 *г* **IV** получено 2,4 *г* трихлоракролеина, т. кип. 61—62°/23 *мм*, n_D^{20} 1,5348; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 229—230°, и 1 *г* трихлоракриловой к-ты. Окислением **IV** $KMnO_4$ в ацетоне получают $CCl_2{=}CClCHO$. Хромовой смесью или дымящей HNO_3 **IV** превращается в *транс-транс*-α, α′-дихлормуконовую к-ту (выход 1,5 *г* из 3 *г* **IV** и 6 *г* HNO_3); диметиловый эфир получен действием $SOCl_2$ и CH_3OH, т. пл. 152—152,5° (из CH_3OH). Тем самым **IV** резко отличается от перхлоргексатриенов, устойчивых по отношению к гидролизующим реагентам. УФ-спектр **IV** сильно сдвинут в сторону длинных волн, по сравнению с перхлоргексатриеном: $\lambda_{макс}$ 290, 302,5, 317,5 *мμ*. Благодаря $+F$-эффекту концевых групп способность к р-циям присоединения **IV** по связи CH=CH весьма снижена. При действии жидкого Cl_2 на свету **IV** дает 3,4-ди-Н-додекахлоргексан (**VI**), выход 70%, т. пл. 108—109° (из сп.). В литературе (T. van der Linden, Recueil trav. chim., 1938, **57**, 401) **VI** ошибочно принимается за 1,6-ди-Н-додекахлоргексан. С Cl_2-газом из 15 *г* **IV** (165—170°, 2 часа) получают 12 *г* **III**; при 200° за 8 час. из 8 *г* **IV** получено 6,2 *г* перхлор-1-метиленциклопентена-3, т. пл. 183°. Под влиянием УФ-света при ~20° **IV** + Cl_2-газ дает $C_6H_2Cl_{10}$, вязкое масло, т. кип. 138—145°/0,01 *мм* (разл.), n_D^{20} 1,5820, весьма вероятно, производное фульвена. Br_2 быстро присоединяется при солнечном свете, образуя 3,4-ди-Н-3,4-дибромгексахлоргексадиен-1,5 (**VII**), выход 30,8 *г* (из 20 *г* **IV** и 12 *г* Br_2 в 120 *г* CCl_4), т. пл. 128—129° (из ацетона). Дебромирование **VII** при действии Al-стружек, $LiAlH_4$, KOH в р-ре ацетона, пиридина, ацетоуксусного эфира, а также при термич. разложении (130—150°) приводит к **IV** с высокими выходами. **V** по свойствам резко отличается от **IV**. УФ-спектр сдвинут в сторону коротких волн. Уже при ~20° **V** постепенно разлагается с отщеплением HCl. При нагревании (230°, 1 час, N_2) с последующей перегонкой в вакууме **V** дает пентахлорбензол с выходом 88%. Полностью устойчив по отношению к озону, не гидролизуется сильными к-тами. При действии жидкого Cl_2 из 20 *г* **V** получается 13 *г* в-ва, вероятно, $C_6H_2Cl_{10}$, т. кип. 125—130°/0,05 *мм*, n_D^{20} 1,5740, которое при действии KOH в CH_3OH дает α-перхлоргексатриен-1,3,5, выход 5,6 *г*, т. кип. 97°/0,07 *мм*, n_D^{20} 1,5783. В. В.

22355. Расщепление простых эфиров. Беруэлл (The cleavage of ethers. Burwell Robert L.,

J r), Chem. Revs., 1954, 54, № 4, 615—685 (англ.) Обзор. Библ. 312 назв. В. У.

22356. Окисляющее действие пятивалентного ванадия на ацетон. Годфруа (L'action oxydante du vanadium pentavalent sur l'acétone. Gaudefroy Ghislain), Ann. pharmaç. franç., 1955, **13**, № 1, 51—56 (франц.)

Исследовано окисляющее действие V^{5+} (ион VO_2^+) на ацетон и его р-ры (1 и 0,1 *M*) в нейтр. и кислой средах при ~20° и 100°. Относительно быстрое восстановление V^{5+} в сильно кислой среде (6 и 9 н. H_2SO_4) и при ~20° протекает при применении чистого ацетона и 0,1 *M* р-ра при 100°. Разб. р-ры ацетона при ~20° в кислой среде и сам ацетон в нейтр. среде не восстанавливают V^{5+}. Продукты р-ции — HCOOH, CH_3COOH и следы HCOH. Р-ция окисления выражается ур-нием $CH_3COCH_3 + 6VO_2^+ + 6H^+ \rightarrow CH_3COOH + HCOOH + 6VO^{2+} + 3H_2O$. В. Щ.

22357. Действие иодной кислоты на кверцит. Флери, Куртуа, Хаммам (Action de l'acide periodique sur le quercitol. Fleury Paul, Courtois Jean-Émile, Hammam William C.), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 543—545 (франц.)

Окисление кверцита (I) избытком HJO_4, описываемое суммарным ур-нием $C_6H_{12}O_5 + 8\,O = 5HCOOH + CO_2 + H_2O$, протекает с окислительным расщеплением I на малоновый альдегид (II) и (предположительно) виннокаменный альдегид (III) в их гидратных формах по ур-нию: $C_6H_{12}O_5 + 2O + 2H_2O = CH(OH)_2CH_2CH(OH)_2 + CH(OH)_2CHOHCH(OH)_2$. Промежуточные продукты окисляются далее различно: II — медленно, с образованием CO_2 и HCOOH по ур-нию: $CHOCH_2CHO + 4O = 2HCOOH + CO_2$, а III — быстро, с образованием только HCOOH по ур-нию: $CHOCHOHCHO + 2\,O + H_2O = 3HCOOH$. Наличие II в продуктах окисления I доказано образованием производного с димедоном, т. пл. 216°, и специфич. для II цветной р-цией Крейсса с флороглюцином. Соотношение между разложенным I и II 1 : 1, определенное по расходу HJO_4 и спектрам поглощения, сохраняется в течение 20 час. после начала р-ции. От окисления инозита, протекающего по суммарному ур-нию: $C_6H_{12}O_6 + 7O = 5HCOOH + CO_2 + H_2O$, окисление I отличается тем, что выделение CO_2 начинается не сразу, а лишь через 3—4 часа после добавки HJO_4 и протекает медленно, на протяжении ряда дней. Б. М.

22358. Введение в изучение бутенолида. Сообщение 1. Рамбо (Contribution a l'etude du butenolide (1er mémoire). Rambaud Rene), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 877—885 (франц.)

Бутенолид (I) получен из 3-окси-4-хлорбутиронитрила (II) по одному пути через нитрил (III), амид (IV) и свободную 3,4-дихлормасляную к-ту (V), или по другому — через 3-окси-4-хлоралкилбутираты (VI) и 3,4-эпоксиалкилбутираты (VII). Смесь р-ра 50 *г* II в 32 *г* пиридина с 50 *г* $SOCl_2$ нагрета 1 час при 100°, разложена льдом, в-во экстрагировано эфиром, получен III, выход 70%, т. кип. 106,5—107°/17 *мм*, d_{20} 1,302, n_D^{20} 1,480. Насыщением III HCl (газ), разбавлением водой (стояние 24 часа) получают IV, выход 52%, т. пл. 74,5° (из бзл.). При добавлении к энергично перемешиваемому р-ру IV в конц. H_2SO_4 (1 : 5) водн. р-ра $NaNO_2$ (5 : 1) и подогревании до 100° получена V, выход 90%, т. пл. 49° (из петр. эф.). Перемешиванием V с водн. р-ром Na_2CO_3 (160 *г/л*) (1,5 моля Na_2CO_3 на 1 моль V), экстракцией эфиром и перегонкой получен I, выход 80—83%, т. кип. 92—93°/14 *мм*, d_{19} 1,195, n_D^{19} 1,469. Превращение II в VI проводилось по ранее описанному методу (Braun, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 3167); получены VI (даны алкил, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *d*, n_D): CH_3, 50, 101,75/11, d^{19} 1,255, n_D^{19} 1,458; C_2H_5, 60, —, —, —; C_3H_7, 72, 114—115/8, d^{13} 1,150, n_D^{18} 1,453; *н*-C_4H_9, 23, 123—124,5/4; d^{20} 1,121, n_D^{20} 1,453; *изо*-C_4H_9, 27, 122—124/9, d^{24} 1,116, n_D^{24} 1,451. При встряхивании 60 *г* VI с 125 *мл* водн. р-ра 15 *г* Na_2CO_3 (30 мин., 65—75°), извлечении в-ва эфиром и перегонке выделяют VII (даны алкил, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *d*, n_D): CH_3, 6, 62,5—63,5/10, d^{15} 1,128, n_D^{15} 1,427; C_2H_5, 20, 75,5—76/16, d^{15} 1,072, n_D^{15} 1,427; *н*-C_3H_7, 29, 84,5—85/10, $d^{17,5}$ 1,033, $n_D^{17,5}$ 1,428. При омылении VII получена *транс*-γ-оксикротоновая к-та, т. пл. 107°. При смешении 20 *г* VII (алкил-C_2H_5) с 50 *мл* H_2SO_4 (1 : 10), подогревании до 60°, промывании эфиром, нейтр-ции порошкообразным $CaCO_3$, извлечении в-ва эфиром, сушке в вакууме и перегонке получают с низким выходом I и ~15 *г* 3-оксибутанолида, т. кип. 144—145°/4 *мм*, d_{18} 1,303, n_D^{18} 1,467, который нагреванием над P_2O_5 дегидратируется в I, выход 65%. Действием $SOCl_2$ VI переведены в алкиловые эфиры 3,4-дихлормасляной к-ты (VIII): к 1 молю VI, растворенному в 1 моле пиридина, медленно добавляют при охлаждении и встряхивании 1 моль $SOCl_2$, нагревают (1 час, 100°), добавляют воду, экстрагируют эфиром и получают следующие VIII (даны алкил, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *d*, n_D): CH_3, 64, 89,5—90/15, d^{23} 1,278, n_D^{23} 1,459; C_2H_5, 58, 99—100/16,5, d^{19} 1,2175, n_D^{19} 1,456; *н*-C_3H_7, 45, 114—115/14, d^{24} 1,175, n_D^{24} 1,454; *н*-C_4H_9, 38, 127—128/15, d^{24} 1,143, n_D^{24} 1,4545; *изо*-C_4H_9, 43, 121—122/15, d^{22} 1,1385, n_D^{22} 1,4525. При встряхивании 185 *г* VIII (алкил — C_2H_5) с 1350 *мл* водн. р-ра NaOH (90 *г*), подкислении H_2SO_4 и экстрагировании эфиром получена γ-хлоркротоновая к-та (IX), выход 62%, т. пл. 82,5—82,7° (испр.; из петр. эф.-эф.). При хлорировании 21,5 *г* винилуксусной к-ты в CCl_4 получают 25—29 *г* IX. Приведен спектр. комб. расс. света соединений I, VI (CH_3), VI (C_2H_5), VI (*н*-C_3H_7), VII (CH_3), VII (C_2H_5), VII (*н*-C_3H_7), VIII (C_2H_5). Г. М.

22359. Оксикарбонилирование монощавелевоянтарных эфиров. Го, Лалуа (L'hydroxycarbonylation des esters monoxalsucciniques. Gault Henry, Laloi Léonce), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 154—155 (франц.)

Действием формальдегида на монощавелевоянтарный эфир (I) получен 3-карбоксиэтил-2-кетобутиролактон-3-уксусный эфир (II). Попытки конденсации бензальдегида с I оказались безуспешными. 1 моль I обработали (24 часа при ~20°) 1,1 моля формальдегида (в виде 30%-ного формалина) в присутствии 2—5% (от I) K_2CO_3. После подкисления избытком 30%-ной HCl, экстракции эфиром, перегонки получен II, т. кип. 172°/0,9 *мм*; динитрофенилгидразон, т. пл. 147°. При действии щелочей II разлагается с образованием щавелевой к-ты и метиленянтарной к-ты; при кипячении с HCl (к-той) II декарбоксилируется с образованием 2-кетобутиролактон-3-уксусной к-ты, т. пл. 161°; эфир, т. пл. 48°, т. кип. 158°; фенилгидразон, т. пл. 158°. П. П.

22360. Синтез неопентиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. Бертл, Турек (The preparation of the neopentyl esters of acrylic and methacrylic acids. Burtle J. G., Turek W. N.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 10, 1567—1570 (англ.)

Описаны свойства и получение неопентиловых эфиров акриловой и метакриловой к-т общей ф-лы $CH_2 = C(R) - COOCH_2C(CH_3)_3$, где R = H (I), $R = CH_3$

(II). Неопентиловый спирт (III) для синтеза I и II получают действием $(CH_3)_3CMgCl$ (IV) на $(CH_3)_3CCOCl$ (V) или восстановлением $(CH_3)_3CCOOH$ (VI) при помощи $LiAlH_4$. При действии III на $CH_2=CHCOOH$ (VII) и $CH_2=C(CH_3)COOH$ (VIII) в кислой среде или на их хлорангидриды [соответственно (IX) и (X)] в присутствии $C_6H_5N(CH_3)_2$ (XI) получают соответственно I и II. К 1,5 моля IV в 1 *л* абс. эфира добавляют при перемешивании 0,35 моля V (1,5 часа), перемешивают 15 мин. и оставляют на 12 час. Дальнейшую обработку производят согласно описанной методике (Greenwood и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2028). Выделяют III, выход 19 *г*, т. кип. 110—112°. К р-ру 15 *г* $LiAlH_4$ в 400 *мл.* абс. эфира добавляют в течение 5 час. 30 *г* VI в 150 *мл* абс. эфира. Через 2 дня кипятят 8 час., избыток $LiAlH_4$ разлагают водой, обрабатывают 36 н. р-ром H_2SO_4, экстрагируют эфиром III, выход 90%, т. кип. 100—112°. К 20 *г* III, 200 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 30 *г* XI добавляют в течение 40 мин. 22 *г* IX в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$, перемешивают 1 час и оставляют на 12 час., получают I, выход 66%, т. кип. 28,5°/5,5 *мм*, 36°/9,3 *мм*, 44°/14,5 *мм*. 49,5—51°/20 *мм*, 51,5°/21 *мм*, n_D^{20} 1,4166, d_{20}^{20} 0,8759. В колбу помещают 55 *г* III, 50 *г* VII, 3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, 5 *г* пирогаллола, 0,1 *г* Cu-порошка и 300 *мл* C_6H_6, присоединяют жидкостной экстрактор и кипятят смесь 9 час., получают I, выход 79%, т. кип. 35—39°/14 *мм*. К 25 *г* III, 300 *мл* C_6H_6, 34,4 *г* XI добавляют 31 *г* X в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, через 24 часа кипятят еще 3 часа (перемешивание), водн. слой экстрагируют C_6H_6 и получают II, выход 72,8%, т. кип. 40°/6 *мм*, 53,5°/11,5 *мм*, 58°/14 *мм*, 61—62°/18 *мм*, 65°/19 *мм*, n_D^{20} 1,4203, d_{20}^{17} 0,8775, d_{20}^{20} 0,8740, d_{20}^{21} 0,8730, d_{20}^{26} 0,8697. В колбу помещают 30 *г* III, 31,4 *г* 98%-ной VIII, 0,2 *г* H_2SO_4, 3 *г* водн. *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, 1 *г* пирогаллола, 0,5 *г* $CuBr_2$ и 100 *мл* C_6H_6, присоединяют жидкостной экстрактор и кипятят смесь 6 час., получают II, выход 85,8%, т. кип. 61—64°/19 *мм*. II гидролизуется при кипячении 15 час. с конц. спирт. р-ром NaOH. А. Ш.

22361. Приготовление и свойства β-лактил-α,γ-дипальмитина. Голдблатт, Йидон, Браун (The preparation and properties of β-lactyl-α,γ-dipalmitin. Goldblatt Leo A., Yeadon David A., Brown Mona), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2477—2479 (англ.)

С целью изучения путей синтеза жиров для внутривенных вливаний (высокая калорийность, т. пл. < 50°, образование стабильных водн. эмульсий) синтезирован β-лактил-α,γ-дипальмитин (I) р-цией α,γ-дипальмитина (II) с хлорангидридом O-бензилмолочной к-ты (III) и последующим гидрогенолизом бензильной группы. Для установления строения и чистоты получаемых в-в изучены УФ- и ИК-спектры O-бензилмолочной к-ты (IV), O-бензиллактилдипальмитина (V) и I. II приготовлен из глицерина и метилового эфира пальмитиновой к-ты (Feude, Bailey, Oil and Soap, 1946, **23**, 259), т. пл. 72—72,5° (из 60%-ного *изо*-C_3H_7OH и технич. гексана), ИК-спектр ($CHCl_3$) $\lambda_{макс}$ 2,73 (свободная OH), 2,83 (отсутствует у I) и 9,61 μ (характеризует диглицерид). Из α-бромпропионовой к-ты получена по описанному методу Фельдмана — Фишера (Arch. Biochem., 1947, **14**, 117) Na-соль IV. Отделяют из реакционной смеси NaBr и извлекают Na-соль IV 4 раза водою, при последней экстракции для лучшего разделения слоев добавляют эфир; водн. слой промывают эфиром, подкисленным конц. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром; выход неочищ. IV 50—55%, и из фильтрата 20—25%, т. пл. 41—42,5° (из петр. эф.); ИК-спектр ($CHCl_3$) $\lambda_{макс}$ 2,89 и 9,81—9,85 μ (характерна для бензильной группы). Из IV р-цией с $SOCl_2$ получают III, выход ~ колич., n_D^{26} 1,5069. Для получения V к р-ру 0,87 моля II в 160 *мл* $CHCl_3$, охлажд. до —10°, медленно прибавляют р-р 0,89 моля III в 25 *мл* $CHCl_3$ и 15 *мл* свежеперегнанного пиридина, т-ра от —5 до 0°, через 3 дня (~ 20°, темнота) прибавляют 440 *мл* эфира и промывают водой, 0,5 н. H_2SO_4, 5%-ным р-ром $KHCO_3$, р-ритель отгоняют в вакууме при ~ 40°, остаток кристаллизуют из гексана (12 *мл/г*) с заражением при 0° (выпадает II) и при —25°; выход V 70%, т. пл. 25—27°. I получают гидрированием р-ра 1 *г* V в 50 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *г* 10%-ного Pd/C при ~ 20°. За 90 мин. поглощается теоретич. кол-во H_2, гидрируют еще 45 мин., фильтруют, добавляют 10 объемов воды и при 0° отфильтровывают I, выход колич., т. пл. 49,7—50,5° (из абс. сп.). Большие кол-ва V гидрируют в равном объеме CH_3COOH с ~ 5% 10%-ного Pd/C при 40—50° 20—30 час.; полное отщепление бензильной группы после повторного гидрирования. Поверхностное натяжение и натяжение на поверхности раздела с водой I при 75° (Ferguson, Kennedy, Proc. Phys. Soc., 1932, **44**, 511) 18,9 и 14,7 *дн/см* соответственно. I омыляется при ~ 20° 0,01 н. спирт. щелочью (25% за 1 час), 0,02 н. водн. щелочью (20% за 2 часа) и водой (1% за неделю). П. С.

22362. Реакции жиров с кислородом. XV. Образование 9,10-диоксистеариновой кислоты и продуктов расщепления при окислении олеиновой кислоты и метилолеата в уксусной кислоте. Найт, Джордан, Кус, Суэрн (Reactions of fatty materials with oxygen. XV. Formation of 9, 10-dihydroxystearic acid and cleavage products in the oxidation of oleic acid and methyl oleate in acetic acid. Knight H. B., Jordan E. F., Jr, Koos R. E., Swern Daniel), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 3, 93—96 (англ.)

Олеиновая к-та (I) и метилолеат (II) подвергнуты аутоокислению в сильной струе O_2 при 25—30, 65 и 115—120° в лед. CH_3COOH с катализатором — уксуснокислым (III) или олеиновокислым кобальтом (IV). В продуктах р-ции обнаружены 9,10-диоксистеариновая к-та (V), выход 12—17%, т. пл. 129—130°, одно- и двухосновные к-ты (через сложные метиловые эфиры), оксипроизводные с меньшей длиной цепи (максим. выход продуктов расщепления до 64—68%, при 65°), полимеры (выход 11—22%) и исходные в-ва. Приведена схема образования *транс*-9,10-эпоксистеариновой к-ты из I или элаидиновой к-ты с последующим превращением ее в V, которую удается выделить при аутоокислении в р-рителе. Применяли р-р 1000 *г* I или II и 10,1 *г* III или 33 *г* IV в 2 *л* лед. CH_3COOH. Окисление прекращали после достижения приблизительно постоянного иодного числа (5—10). Сообщение XIV см. РЖХим, 1954, 35769. Г. К.

22363. Ацетали кетенов. XXXIII. Присоединение галоидов и соединений циана к диэтилацеталю метилкетена. Мак-Элвейн, Мак-Лиш (Ketene acetals. XXXIII. The addition of halogens and cyanogen compounds to methylketene diethylacetal. McElvain S. M., McLeish William L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3786—3789 (англ.)

При прибавлении эфирного р-ра J_2 к CH_3CH-$C(OC_2H_5)_2$ (I) при 25° расходуется ~ 46% *экв* J_2 и получаются $CH_3CHJCOOC_2H_5$ (II) (8%), CH_3CHJC-$(OC_2H_5)_2CH(CH_3)COOC_2H_5$ (III) (66%) и димер $CH_3CH_2C(OC_2H_5)_2C(CH_3)=C(OC_2H_5)_2$ (IV) (15%). Если изменить порядок введения реагентов и р-цию проводить при 0°, то образуется кристаллич. осадок $[CH_3CHJC(OC_2H_5)_2]^+J^-_{n+1}$ (V), где n=4 или ~ 6 в зависимости от кол-ва I. V превращается в масло при

нагревании до $\sim 20°$, а при обработке **I** при 0° переходит в **II**, **III** и **IV**. При титровании р-ра J_2 в эфире **I** при 25° осадок не образуется, а получается **II** (64%) и **III** (23%). **IV** при этом не образуется. Предложен механизм образования **IV** через катион $>C-J^+-C<$ (**VI**), образующийся из промежуточных ионов $[CH_3CHJC(OC_2H_5)_2]^+J^-$ или **V**. Согласно этого механизма **VI** катализирует р-цию, что подтверждается превращением **I** в эфире в **III** (7%) и **IV** (16%) при действии 10 мол. % J_2 при 0°. В противоположность **I** при обработке $(CH_3)_2C=C(OCH_3)_2$ (**VII**) J_2 при 0° образуется только $(CH_3)_2CJCOOCH_3$ (**VIII**). При прибавлении **I** к р-ру брома в CCl_4 при —5—0° выпадает осадок (содержит 58,3% брома, что соответствует $\sim 1,2$ атому брома в анионе), который при обработке р-ром KJ превращается в $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ (**IX**) (42%). Если р-цию проводить при —25°, то образуется соль, содержащая 69,5% (около 3 атомов в анионе) брома. Эти бромиды плавятся и разлагаются при нагревании до $\sim 20°$. При обработке р-ра в CCl_4 $\sim 1,85$ *экв* **I** при 0° получаются $CH_3CHClCOOC_2H_5$ (**X**) (17%), **II** (17%), **III** (14%) и димер **IV** (26%). Дициан с **I** при 100° не реагирует. BrCN легко присоединяется к **I** с образованием $CH_3CHBrC(OC_2H_5)_2CN$ (**XI**) (97%). JCN присоединяется с выходом $CH_3CHJC(OC_2H_5)_2CN$ (**XII**) 88%. **XI** слегка пиролизуется при т. кип. 210°, через 5 час. образуется **IX** (23%), HCN и, вероятно, C_2H_4. При действии водн. р-ра $AgNO_3$ на **XI** получаются AgCN (92%), **IX** (76%) и HNO_3 0,71 *экв* по титрованию. При присоединении HCN к **I** образуются $CH_3CH_2C(OC_2H_5)_2CN$ (**XIII**) (71%) и $CH_3CH_2C(OC_2H_5)_2$-$CH(CH_3)C(OC_2H_5)_2CN$ (**XIV**) (25%). При прибавлении к **I** жидкого HCN выходы **XIII** и **XIV** соответственно равны 86 и 4%. Р-р 0,123 моля **I** в 300 *мл* эфира при 25° титровали (1,75 часа) р-ром иода в эфире до постоянного желтого цвета. Из продуктов р-ции выделили **II**, димер **IV**, т. кип. 47°/0,25 *мм*, n_D^{25} 1,4305, ИК-спектр 6,01 μ, и **III**, т. кип. 92°/0,25 *мм*, n_D^{25} 1,4782, d_4^{25} 1,3509. При нагревании (15 мин.) 13,2 *г* **III** при 210° отгоняется 6,86 *г* азеотропной смеси $C_2H_5J + C_2H_5OH$. Из остатка выделили этил-α,γ-диметилтетронат, выход 17%, т. кип. 153—168°, n_D^{25} 1,4731, который при гидролизе перешел в свободную к-ту, т. пл. 121,5—122,5°. Смесь 6,85 *г* **IV** и 1,52 *г* воды нагревали (30 мин., 85—95°), получили $CH_3CH_2COCH(CH_3)COOC_2H_5$, выход 64%, фенилпиразолон, т. пл. 108—110°. К р-ру 0,088 моля **VII** в 100 *мл* эфира при 0° присоединили (3 часа) р-р 0,084 моля J_2 в 200 *мл* эфира, получили **VIII**, выход 90%, т. кип. 64°/12 *мм*, n_D^{25} 1,5010. 0,393 моля **I** прибавили (25 мин.) к р-ру 0,393 моля BrCN в 70 *мл* эфира, получили **XI**, т. кип. 108°/16 *мм*, n_D^{25} 1,4463, d_4^{25} 1,2611, ИК-спектр 4,45 μ. Р-р 0,0254 моля $AgNO_3$ в 5 *мл* воды встряхивали (8 час.) с 0,0254 моля **XI**, получили **IX**, выход 76%, т. кип. 54°/14 *мм*, n_D^{25} 1,4427. Прибавляли по каплям 0,075 моля **I** к р-ру 0,075 моля JCN в 50 *мл* эфира, получили **XII**, выход 88%, т. кип. 84—89°/0,15 *мм*, n_D^{25} 1,4798. К 0,091 моля HCN при —10° прибавляют 0,091 моля **I**, при перегонке выделили **XIII**, выход 86%, т. кип. 62—63°/10 *мм*, n_D^{25} 1,4040, d_4^{25} 0,9113, и **XIV**, выход 4%, т. кип. 70°/0,25 *мм*, n_D^{25} 1,4330, d_4^{25} 0,9641. К 0,13 моля **I**, охлажд. смесью льда с солью, прибавляли (20 мин.) жидкий HCN. Реакционную смесь оставляли стоять 1,5 дня при 25°, выход **XIII** 71%, а **XIV** 25%. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1956, 9787.

М. Э.

22364. Синтез вторичных нитраминов нитролизом N,N-дизамещенных амидов. Робсон, Рейнхарт (The synthesis of secondary nitramines by the nitrolysis of N,N-disubstituted amides. Robson John H., Reinhart Joan), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2453—2457 (англ.)

Проведен нитролиз ряда N,N-дизамещ. амидов $RCON(R')_2$ обработкой их безводн. HNO_3 в трифторуксусном ангидриде (**I**). Электроноотрицательные заместители как в ацильной, так и в алкильной группах препятствуют р-ции, что объясняется механизмом нитролиза, предложенным ранее (см. РЖХим, 1955, 42907) (перечисляются амид, выход образующегося нитрамина $(R')_2NNO$ в %, его константы): N,N-диэтилацетамид, 81, —; N,N-ди-*н*-пропилацетамид, 93, —; N,N-ди-*н*-бутилацетамид (**II**), 82, т. кип. 123—124°/8—9 *мм*, n_D^{25} 1,4556; N,N-ди-*н*-гексилацетамид (**III**), 95, т. кип. 107—108°/0,4 *мм*, т. пл. 6—7°, n_D^{25} 1,4587; N,N-ди-*н*-гептилацетамид (**IV**), 98,5, т. кип. 138—140°/0,4 *мм*, т. пл. 23,5°, n_D^{25} 1,4598; N,N-диизобутилацетамид, 4 (14,5% при 20°), т. пл 81,5—82,5° (из 80%-ного сп.); N,N-диизопропилформамид (**V**), 0, —; N,N-дициклогексилформамид, 0, —; N,N′-диформилпиперазин (**VI**), 45, т. пл. 215—216° (из метилэтилкетона) (в $(CH_3CO)_2O$ выход 0%); N,N-диэтилметансульфонамид (**VII**), 94, —; N,N-ди-*н*-бутилметансульфонамид (**VIII**), 87, —; N,N-ди-*н*-бутилбензолсульфонамид, 78, —; N,N-ди-β-цианэтилацетамид (**IX**), 0, —; 2,6-диформил-2,6-диаза-4-оксагептан (**X**), 0, —; N,N-ди-*н*-бутилтрихлорацетамид (**XI**), 0, —; этиловый эфир N,N-диэтилкарбаминовой к-ты (**XII**), 0, —; этиловый эфир, N,N-ди-*н*-бутилкарбаминовой к-ты (**XIII**), 0, —; N,N-дибутилмочевина (**XIV**), 18, —. В продуктах нитролиза **XII** и **XIII** (т. кип. 109—110°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4327) обнаружены лишь соответственно этиловые эфиры N-этилкарбаминовой к-ты, выход 12,8%, т. кип. 170°/705 *мм*, n_D^{20} 1,4215, и N-бутилкарбаминовой к-ты, выход 72,5%, т. кип. 94,6°/10 *мм*. При нитрировании **XIV** наряду с ди-*н*-бутилнитрамином (**XV**) выделены трифторацетат ди-*н*-бутиламина (**XVI** — основание), выход 45%, т. пл. 138—139° (из гексана-метилизобутилкетона, 10 : 1), и N,N-ди-*н*-бутилтрифторацетамид, выход 5,4%. Нитрование пиперидина в различных условиях не привело к N-нитропиперидину. Нитрование амидов проводят по следующей методике: к 0,58 моля **I** прибавляют 5 *мл* абс. HNO_3 (+ 5°) и через некоторое время еще 11,8 *мл* HNO_3, затем приливают 0,1 моля **II** (т-ра от —5 до —10°) и смесь перемешивают 20 мин. при —5°. Р-р быстро упаривают наполовину при —10°/20 *мм*, остаток выливают в 50 *г* льда, подщелачивают 50%-ным р-ром KOH и из масляного слоя эфиром выделяют **XV**. При нейтр-ции продуктов нитролиза **V** до pH 1—2 и экстракции CH_2Cl_2 выделен комплекс **V** с трифторуксусной к-той (**XVII** — к-та), т. кип. 98—101°/10,5 *мм*; аналогичные комплексы состава 1 : 1 дают с **XVII** другие трудно растворимые в воде амиды. **III** получают из ди-*н*-гексиламина и $(CH_3CO)_2O$, выход 72%, т. кип. 106—107°/7,6 *мм*, n_D^{25} 1,4506. Аналогично приготавливают **IV**, выход 93%, т. кип. 147,9—148,2°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4526; **IX**, выход 67%, т. кип. 210—212°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4837. **VI** получают из пиперазингидрата и 98%-ной HCOOH (кипячение 30 мин.), выход 85%, т. кип. 170—175°/1 *мм*, т. пл. 127,5—128,5°

(из сп.); **VII**, т. кип. 102,3—103°/5,6 *мм*, n_D^{25} 1,4461, и **VIII**, т. кип. 106—108°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4503, синтезированы по описанному методу (Marvel C. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 1272). Смесь 0,59 моля 95%-ного параформальдегида, 1,18 моля $HCONHCH_3$ и 1 *мл* конц. HCl нагревают 18 час. при 115°, перегоняют при 100°/0,1 *мм* и получают в остатке **X**, выход 64%, т. пл. 64,5—66° (из метилизобутилкетона), кристаллич. плотность 1,301 при 25°. **XI** синтезируют из трихлорацетилхлорида и **XVI** в C_6H_6, выход 83%, т. кип. 121—122°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4824. В. Я.

22365. К расщеплению четвертичных аммониевых оснований. I. Синтез смешанных третичных аминов. Бабаян А. Т., Вартанян Н. Г., Зурабов И. Я., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1610—1613

При нагревании четвертичных аммониевых солей, содержащих радикал $R=CH_3CCl=CHCH_2$ с р-ром NaOH происходит отщепление R и образование *трет*-аминов. Показано, что R отщепляется легче, чем радикалы $R'=C_6H_5CH_2$ и $R''=CH_2=CHCH_2$. Из продуктов р-ции, наряду с *трет*-аминами и хлоропреном (**I**) выделен моновинилацетилен (**II**); следовательно, расщеплению частично предшествует отщепление HCl с превращением R в $R'''=CH_3C\equiv CCH_2$. Легкость отщепления R и R''' по месту 1,4 с образованием систем с сопряженными кратными связями успешно использована для получения смешанных *трет*-аминов: конденсация CH_3NH_2 с 1,3-дихлорбутеном-2, взаимодействие полученного CH_3NR_2 с галоидным алкилом и нагревание образовавшейся четвертичной соли с р-ром NaOH приводит к отщеплению одного из R и превращению второго R в R''' с образованием CH_3 (алкил) NR'''; путем повторного взаимодействия последнего с галоидным алкилом и последующего нагревания с р-ром NaOH легко удается заменить R''' другим радикалом. 25 *г* $[(CH_3)_2R''RN]^+Br^-$ нагревают с р-ром 14 *г* NaOH в 30 *мл* воды (т-ра в массе 86—87°, в парах 40—45°) и обрабатывают отгон (7,8 *г*) HCl (к-той). Не растворяется 1,6 *г* **I**, из р-ра выделяют щелочью $(CH_3)_2NR''$, пикрат, т. пл. 112°. Из 78 *г* $[(CH_3)_2(R)NR']^+Cl^-$ и р-ра 36 *г* NaOH в 100 *мл* воды аналогично отгоняют 10,5 *г* смеси **I** и **II**. Из остатка получают 32 *г* $(CH_3)_2NR'$. К 213,8 *г* $[CH_3(C_2H_5)NR_2]^+Br^-$ (из CH_3NR_2 с C_2H_5Br) постепенно прибавляют 240 *г* 40%-ного р-ра NaOH при 116—122° (т-ра в массе), из отгона получают 57,6 *г* $CH_3(C_2H_5)NR'''$, т. кип. 133—135°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4397, d_4^{20} 0, 8165, и 5,8 *г* $CH_3(C_2H_5)NR$, т. кип. 152—155°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4529, d_4^{20} 0,9316. К 167,25 *г* $[CH_3(R')NR_2]^+Cl^-$ (из 104 *г* CH_3NR_2 и 63,25 *г* $C_6H_5CH_2Cl$) прибавляют 180 *г* 40%-ного р-ра NaOH (т-ра не выше 102°), из реакционной массы извлекают эфиром 52,7 *г* $CH_3R'R'''N$, т. кип. 115—116°/7,5 *мм*, n_D^{20} 1,521, d_4^{20} 0,951 и 14,5 *г* в-ва $C_{16}H_{19}N$ неизвестного строения, т. кип. 138—140°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5553, d_4^{20} 0,99074. Из 42,84 *г* $[CH_3(C_2H_5)R'R'''N]^+Br^-$ и 40 *г* 40%-ного р-ра NaOH получают 13,2 *г* $CH_3(C_2H_5)NR'$, т. кип. 100—105°/25,5 *мм* или 187/190°/680 *мм*, n_D^{20} 1,5068, d_4^{20} 0,9215, пикрат, т. пл. 113,5—114,5° (из сп.). Е. Г.

22366. Синтез оптически активных 2-аминооктадеканов. Мунк-Вейнерт, Проштеник (Synthesis of optically active 2-aminoöctadecanes. Munk-Weinert M., Proštenik M.), Arkiv kemiju, 1954, **26**, № 2, 89—93 (англ.; рез. хорв.)

Восстановительным аминированием октадеканона-2 (**I**) бензиламином (**II**) получен DL-2-бензиламинооктадекан (**III**). Рацемич. основание было разделено через его соли при помощи бензоил-L-аланина (**IV**) и бензоил-D-аланина (**V**). Гидрированием обоих энантиомерных оснований получены (+)-2-аминооктадекан (**VI**) и (—)-2-аминооктадекан (**VII**), потребовавшиеся для работ по сфингозину. 0,225 моля 1-бромпентадекана и Na-ацетоуксусный эфир (из 5,18 *г* Na, 100 *мл* спирта и 55 *мл* ацетоуксусного эфира) кипятили 6 час., добавили 60 *г* KOH в 60 *мл* воды, взбалтывали 30 мин. при 60° и кипятили с 400 *мл* 0,5 н. HCl 2 часа, получен **I**, выход 55%, т. пл. 53° (из 96%-ного сп.; неиспр.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 92° (из сп.). 7,44 *г* **I** и ацетат гидроксиламина (из 4,64 *г* хлоргидрата) в 100 *мл* абс. спирта кипятили 6 час., получен оксим **I**, выход 68%, т. пл. 67—69°. Из 0,01 моля **I** и 5 *мл* **II** в 25 *мл* 96%-ного спирта гидрированием (3,5 часа при 26°) на Pt-катализаторе (из 45 *мг* окиси Pt) синтезирован **III**, выход 89,9%, т. кип. 200—205°/0,4 *мм*; оксалат, т. пл. 131—133° (из абс. сп.). 5 *г* **I** в 100 *мл* абс. спирта прилили к 1,4 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* абс. эфира, смесь кипятили 1 час и добавили воду (немного меньше теор. кол-ва); из эфирного слоя получено 4,64 *г* неочищ. DL-2-аминооктадекана (**VIII**). Через р-р 3 *г* **III** в 25 *мл* 96%-ного спирта пропускали (3 часа) H_2 при 22° в присутствии 1 *г* $Pt/BaSO_4$, получен **VIII**, выход 98,7%, т. кип. 135—137°/0,05 *мм*, т. пл. 65—75°; оксалат, т. пл. 150—152° (из сп.); D-тартрат, т пл. 125—126° (из сп.); дибензоил-D-тартрат, т. пл. 160—162° (из абс. сп.); DL-2-ацетамидооктадекан, т. пл. 82°. 0,05 моля **III** в 40 *мл* ацетона и 0,05 моля **IV** нагревали на водяной бане, р-р оставлен на 12 час. и отфильтрован, получена соль **IV**, выход 64%, т. пл. 80°, $[\alpha]_D^{20}$ +22,0 (*c* 2,5; в 96%-ном сп.). Из маточного р-ра обработкой содой выделено 8,96 *г* неочищ. основания; его растворили в 25 *мл* ацетона и обработали 4,812 *г* **V**, получена энантиомерная соль, выход 64,7%, т. пл. 80°, $[\alpha]_D^{20}$ —22,0° (*c* 2,5; в 96%-ном сп.). 5,96 *г* соли **IV** растворили в эфире и разложили 2 н. р-ром соды. Из эфирного р-ра выделили (—)-2-бензиламинооктадекан (**IX**), выход 3,59 *г*, т. кип. 153—156°/0,01 *мм*, *d* 0,869, $[\alpha]_D^{20}$ —8,95° (гомог.). 2,59 *г* **IX** дебензилировали гидрированием, как в случае **VIII**; получено 1,94 *г* неочищ. **VII**, т. кип. 132—133°/0,02 *мм*, $[\alpha]_D^{18}$ —2,62° (*c* 4,58; в хлф.). Из 540 *мг* **VII** синтезировали 580 *мг* (+)-2-ацетамидооктадекана, т. пл. 90—91°, $[\alpha]_D^{17}$ +4,34° (*c* 4,84; в хлф.). Нагреванием 135 *мг* **VII** с 74 *мг* фталевого ангидрида при 140° (1 час) получили 165 *мг* (—)-2-фталимидооктадекана, т. пл. 61—62°, $[\alpha]_D^{17}$ —11,07° (*c* 2,8; в хлф.). Из 7,22 *г* соли **V** получено 4,46 *г* (+)-2-бензиламинооктадекана, т. кип. 153—155°/0,01 *мм*, $[\alpha]_D^{20}$ +8,24° (гомог). Получены также: **VI** (не удалось очистить кристаллизацией), т. кип. 132—134°/0,01 *мм*, $[\alpha]_D^{17}$ +2,8° (*c* 5,8; хлф.); (—)-2-ацетамидооктадекан, т. пл. 90—91° (из сп.), $[\alpha]_D^{19}$ —4,75 (*c* 4,84; в хлф.), и (+)-2-фталимидооктадекан, т. пл. 61—62° (из сп.), $[\alpha]_D^{17}$ +10,67° (*c* 3; в хлф.). Г. К.

22367. О строении дироданбутена. Катаев Е. Г., Обухова М. Ф., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1953, **113**, № 8, 125—128

Показано, что дивинил (**I**) присоединяет только одну молекулу родана с образованием 1,4-диродан-бутена-2 (**II**). Осуществить роданирование пиперилена и гексадиена-2,4 не удалось, что авторы объясняют пространственными затруднениями. 32 *г* сухого роданида Pb суспендировали в 750 *мл* эфира и постепенно

добавляли 16 *г* сухого Br_2 при 5°, фильтровали, к р-ру прибавляли 100 *мл* сухого дивинила и в закрытом толстостенном сосуде оставляли на 10—12 час. при ~20°, выпадал II, выход 92%, т. пл. 83—84° (из бзл.). Строение II доказано превращением его в бутен-2-дитиол-1,4 (III). 10 *г* II в 100 *мл* C_6H_6 прибавляли к эфирному р-ру C_2H_5MgBr, получали III, выход 29,7%, т. кип. 130—134°/20 *мм*, n_D^{20} 1,5465, d_4^{20} 1,1203; дибензоильное производное, т. пл. 116—117° (из сп.). Окисление III конц. HNO_3 дает метансульфокислоту, выход 62,2%; производное с S-бензилизотиомочевиной, т. пл. 98° (из 50%-ного сп.). А. Ф.

22368. О производных меркаптоакриловой кислоты. Сообщение I. α-Бензилмеркаптоакрилонитрил и его димер. Гундерман (Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, I. Mitteil.: α-Benzylmercapto-acrylnitril und sein Dimeres. Gundermann Karl-Dietrich), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1432—1436 (нем.)

При нагревании α-хлор-β-бензилмеркаптопропионитрила (I) до 160—180° в вакууме идет отщепление HCl с перегруппировкой бензилмеркаптогруппы и образованием α-бензилмеркаптоакрилонитрила (II). В присутствии триэтиламина (III) отщепление идет без перегруппировки и образуется α-бензилмеркаптоакрилонитрил (IV) (РЖХим, 1955, 40071). В обоих случаях побочно образуется дибензилдисульфид (V). При нагревании I с KBr в $(CH_3)_2NCHO$ не происходит замены Cl на Br, а образуется II с выходом 70%. II при обработке HCl превращается в димер $C_6H_5CH_2SC(CN)CH_2C(CN)(SCH_2C_6H_5)CH_2$ (VI) (кольцо замыкается между первым C и концевой группой CH_2). При нагревании до 130—140° VI количественно переходит в II. Строение VI подтверждается сравнением ИК-спектров VI, I и α-бензилмеркаптопропионитрила (VII), р-цией с Br_2 в CH_3COOH и р-цией с NH_3, при которой образуется α-бензилмеркапто-β-аминопропионитрил (VIII), гидролиз которого дает S-бензилизоцистин (IX). К 1 молю $C_6H_5CH_2SH$ прибавляют по каплям 0,9 моля α-хлоракрилонитрила. Растворяют закристаллизовавшуюся массу в теплом эфире, фильтруют, эфир отгоняют в вакууме, остаток растирают с петр. эфиром, выход I 90% (см. также Gundermann K.-D., Micheel F., Liebigs Ann. Chem., 1952, **578**, 45). 7,5 *г* I, 4,2 *г* KBr в 40 *мл* $(CH_3)_2NCHO$ нагревают 4 часа с перемешиванием на паровой бане. Выливают в 200 *мл* воды и 50 *мл* эфира, отделяют эфирный слой, а водн. дважды экстрагируют эфиром. Получен II, выход 69%, т. кип. 82—84°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5792. 0,9 *г* II с 20 *мл* жидкого NH_3 (12 час., ~20°, затем 30 мин., 60°) дают 76% VIII. При нагревании 0,75 *г* VIII с конц. HCl получено 0,6 *г* IX, т. пл. 202°; N-ацетил-IX, т. пл. 120—121°. Из 10 *г* II через 14 дней (в запаянном сосуде) получено 4,95 *г* VI, т. пл. 96—98° (из CH_3OH). Из 2 *г* VI (130—140° в вакууме) получено 30% I. 50 *г* I нагревали в вакууме при 180—190°, отгонялось 23,12 *г* фракции с т. кип. 124—140°/11 *мм*, из остатка получен V 10%, т. кип. 140—142°/0,05 *мм*, т. пл. 70—72° (из CH_3OH); полученный дистиллат растворяли в C_6H_6, промывали р-ром $NaHCO_3$, водой и сушили. При разгонке получено 10 *г* VI, т. кип. 86—100°/0,2 *мм*, и 6,5 *г* I. Из α-бензилмеркаптопропионовой к-ты с $SOCl_2$ получен α-бензилмеркаптопропионилхлорид (X), выход 90%, т. кип. 98—100°/0,2 *мм*. Из X и конц. р-ра NH_3 получен α-бензилмеркаптопропиониламид (XI), выход колич., т. пл. 94,5—95,5° (из бзл.). 3,5 *г* XI и 2,0 *г* P_2O_5 нагревали в вакууме до 170°, получен VII, выход 60%, т. кип. 143°/11 *мм*, 83—84°/0,15 *мм*, n_D^{20} 1,5522. И. Г.

22369. Некоторые реакции метокси- и этоксидихлорметансульфенилхлоридов. Дуглас, Мараша (Some reactions of methoxy-and ethoxydichloromethanesulfenyl chlorides. Douglass Irwin B., Marascia Frank J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1899—1900 (англ.)

Изучены р-ции хлористого метоксидихлорметансульфенила CH_3OCCl_2SCl (I) (РЖХим, 1954, 34077) с различными реагентами. Реакция с KJ. К р-ру 3,89 *г* KJ в 200 *мл* воды прибавляют по каплям 5 *г* I. Выделившийся J_2 обесцвечивают насыщ. р-ром $Na_2S_2O_3$. Продукт р-ции $(CH_3OCO)_2S_2$ (II) экстрагируют эфиром, выход 64%, т. пл. 36° (из жидкого бутана при —78°). Гидролиз I. К р-ру 45 *г* I в 100 *мл* воды добавляют рассчитанное по р-ции кол-во $NaHCO_3$. Выдерживают 1 час и выделяют 11,7 *г* II, т. кип. 113°/11 *мм*. При гидролизе р-ра I в ацетоне водой был выделен также II с низким выходом. Авторы предполагают, что гидролиз I проходит через образование промежуточного гипотетич. соединения $CH_3OCOSOH$. Реакция с Cl_2. При пропускании (2 часа) избытка сухого Cl_2 через р-р 50 *г* I в 100 *мл* CH_2Cl_2 при 0° получают CH_3OCCl_3, выход 71%, т. кип. 109—110°, n_D^{20} 1,4536, d_4^{20} 1,4391. Реакция с $C_6H_5NH_2$. К р-ру 91 *г* I в C_6H_6 медленно прибавляют 232 *г* анилина при ~0° и кипятят 2 часа. Выделены дифенилмочевина, CH_3Cl, выход 42%, и сера. Реакция с C_2H_5OH: прибавление I к абс. спирту при ~25°, нагревание 2 часа. Получены CH_3Cl, выход 85%, этилкарбонат, выход 56 *г* из 92 *г* I, и сера. Показано, что при взаимодействии $C_2H_5OCCl_2SCl$ (III) с CH_3OH по методу, описанному выше, образуются этилметилкарбонат, выход менее 10%, т. кип. 105—106°, n_D^{20} 1,3790, d_4^{20} 1,003, и CH_3Cl, выход 72%. При р-ции III с *н*-C_4H_9OH выделены бутилкарбонат, т. кип. 59°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4116, d_4^{20} 0,9237, и C_2H_5Cl. Л. А.

22370. Взаимодействие хлористого сульфурила с диметилацетиленом. Смирнов-Замков И. В., Костромина Н. А., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 2, 233—239

При взаимодействии SO_2Cl_2 (I) (1 моль) с $CH_3C{\equiv}CCH_3$ (II) (2 моля) образуется 3,4-дихлор-1,2,3,4-тетраметилциклобутен-1 (III) т. пл. 57—57,3°, т. кип. 45°/3 *мм*, 55°/5 *мм*, выход в оптимальных условиях 12—15%. Строение III доказано превращением его омылением и гидрированием в 1,2-диокси-1,2,3,4-тетраметилциклобутан, т. кип. 75—78°/4 *мм*, и далее окислением $Pb(OCOCH_3)_4$ в $CH_3COCH(CH_3)CH(CH_3)COCH_3$, т. кип. 86—88°/13 *мм*. Из III и $NaOCH_3$ в CH_3OH получен 3,4-диметокси-1,2,3,4-тетраметилциклобутен-1, т. кип. 48°/3 *мм*, n_D^{25} 1,4490, d_4^{25} 0,918. Кроме III, из продуктов р-ции между I и II выделены 2,3-дихлорбутен-2, продукт присоединения I к II (IV), т. кип. 50—52°/1,5 *мм* (из IV и NH_3 получен в C_6H_6 сульфамид, т. пл. 129°) и неизвестное в-во изомерное III, т. кип. 36—37°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4806; d_4^{17} 1,127. Изучено влияние физ.-хим. условий и различных добавок на течение р-ции I с II и выход III. Р-ция имеет период индукции, который обрывается хлором и перекисями, O_2 и J_2 замедляют р-цию, освещение не влияет на ее течение.

Предлагается механизм р-ции:

$$\mathrm{II} + \mathrm{Cl}\cdot \rightarrow CH_3\dot{C}{=}CClCH_3 \xrightarrow{\mathrm{II}} CH_3CCl{=}C(CH_3)C(CH_3){=}\dot{C}CH_3 \longrightarrow CH_3CClC(CH_3){=}C(CH_3)\dot{C}CH_3 \xrightarrow{\mathrm{I}} \mathrm{III} + \dot{S}O_2Cl$$

(в последнем радикале кольцо замыкается между CCl и $\dot{C}$). И. С.-З.

22371. Термический распад метилциклопентана при высоких давлениях водорода. Гаврилова А. Е., Гоникберг М. Г., Платэ А. Ф., Казан-

с к и й Б. А., Докл. АН СССР, **96**, № 5, 1954, 987—990

Увеличение давления H_2 уменьшает скорость термич. распада метилциклопентана (I). Исследование проводили в качающемся реакторе из нержавеющей стали емкостью ~150 *мл* (с загрузками I по 30—35 *г*) при рабочих давл. 310—1130 *ат*. Продукты р-ции разгонялись на колонке эффективностью 30 теоретич. тарелок и собирались фракции: 1) до 45°, 2) 45—48°, 3) 48—51°, 4) 51—60°, 5) 60—70,2°, 6) 70,2—72°, 7) 72—80°. Содержание циклопентана (II) и I в продуктах р-ции определялось на основании аддитивности коэфф. преломления. Повышение т-ры сильно ускоряет глубокий распад I. Р-ция распада I при 450° и давл. 700—750 *ат* является мономолекулярной. Изменение отношения поверхности реактора к объему не влияет на скорость распада I. С. П.

22372. Контактные превращения 1-метил-1-циклопентилциклогексана в присутствии платинированного угля. Х р о м о в С. И., Б р а г и н О. В., Б а л е н к о в а Е. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1992—1995

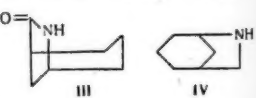
Синтезировали 1-метил-1-циклопентилциклогексан (I) и изучали его поведение в условиях дегидрогенизационного катализа. К эфирному р-ру циклопентилмагнийбромида добавляли сулему и медленно прибавляли эфирный р-р 1-хлор-1-метилциклогексана. Нагревали смесь 20 час. (~36°), заменяли эфир на толуол, снова нагревали 15 час. (~110°) и разлагали смесь охлажд. подкисленной водой. После обычной обработки получили I, выход 6,5%, т. кип. 95—96°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 0,8852. 35,5 *г* I контактировали с 10%-ным Pt/C при 320° с объемной скоростью 0,2. Катализат (31,6 *г*) хроматографировали на силикагеле, ароматич. часть его (38% от веса катализата) фракционировали на колонке и на основании физ. констант и результатов хим. анализа фракций установили, что в условиях опыта I превращается в толуол (~6%), амилбензолы (~9%), фенилциклопентан (~68%) и α-метилнафталин (~17%). Д. К.

22373. Реакция 1,2,3,6-тетрагидробензальдегида со щелочью. Х о к и н с, Л о н г, М е й д ж о р (Reaction of 1,2,3,6-tetrahydrobenzaldehyde with alkali. H a w k i n s E. G. E., L o n g D. J. G., M a j o r F. W.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1462—1468 (англ.)

При нагревании 1,2,3,6-тетрагидробензальдегида (I) с 50%-ным избытком 40%-ного р-ра NaOH (или KOH) при 250—350° образуется пимелиновая к-та (II) с выходом 48—50%, 1,2,3,6-тетрагидробензойная к-та (III), 1,2,3,6-тетрагидробензиловый спирт (IV) и другие продукты. При замене NaOH на $Ca(OH)_2$, соду или Na_3PO_4 выделен III, IV и смолы; I можно заменить его тримером (V) RCHOCH(R)OCH(OH)-CCH$_2$CH=CHCH$_2$CH$_2$ (Чиянов Н., Ж. общ. химии, 1938, **8**, 460). При понижении т-ры (ниже 65°) из I получен главным образом V, т. кип. 208—214°/0,7 *мм*, n_D^{20} 1,5311. Кипячение I или V с конц. водн. щелочами дает III и гликоль вероятного строения RCH(OH)-C(CH$_2$OH)CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$ (R-циклогексен-3-ил) в виде смеси диастереоизомеров: 67 твердого (VIa) и 33% жидкого (VIб). Обработка I ~40%-ными щелочами при 65—120° дала: IV, 80—85°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4866 (фенилуретан, т. пл. 56—57° (из бзн.+ петр. эф.); α-нафтилуретан, т. пл. 103°; *n*-нитробензойнокислый эфир, т. пл. 60—62°), VIa, т. пл. 98—100°, и VIб, III, т. кип. 125—130°/15 *мм* (*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 83—84°; дибромпроизводное $C_7H_{10}O_2Br_2$, т. пл. 82—84°). При проведении р-ции при 200—240° выделены IV, и спирт состава $C_{14}H_{22}O$ (фенилуретан, т. пл. 140—142°); при 250—350°, кроме II, выделены III, IV, 2,3,4,5-тетрагидробензойная к-та, т. кип. 134°/14 *мм* (*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 102—103°; амид, т. пл. 121—123°; анилид, т. пл. 105—107°; 1,2-дибромциклогексан-1-карбоновая к-та, т. пл. 144—146°), гексагидробензойная к-та (VII) (*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 90—91,5°; амид, т. пл. 184—185°; анилид, т. пл. 145—146°), толуол, 1-метилциклогексен, сопряженные диены и высокомолекулярные смолы. Р-цию при 200—350° проводили в автоклаве, полученные в-ва извлекали эфиром; нейтр. в-ва разгоняли и углеводороды идентифицировали по ИК-спектрам, кислые в-ва переводили в этиловые эфиры, которые фракционировали в вакууме и гидролизовали в исходные к-ты. Полученные результаты согласуются с наблюдениями (Hausermann, Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1211), что некоторые альдегиды при 200° вступают в р-цию Канниццаро, хотя при низких т-рах дают другие продукты. При обработке VIa и VIб 15,5—40%-ными водн. р-рами NaOH (6 час. при 300°) выделены II, III, IV, VII, 2,3,4,5-тетрагидробензиловый и гексагидробензиловый (фенилуретан, т. пл. 74—75°) спирты. При аналогичной обработке IV выделены толуол, 1-метилциклогексен, гексагидробензиловый спирт, II и VII. Хорошие выходы III и IV получаются по р-ции Тищенко. Свежеперегнанный I постепенно прибавляют к 1,5—2,5% изопропилата Al, растворенного в небольшом кол-ве 1,2,3,6-тетрагидробензилового эфира III (VIII) при т-ре < 50°; по окончании р-ции перегонкой выделяют VIII, выход 90—95%, т. кип. 152—153°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4963. Гидролизом 330 *г* VIII с 300 *мл* 40%-ного водн. NaOH (1 час) получено 137 *г* IV и 183,3 *г* III. М. Г.

22374. Эпимерные (±)-3-аминоциклогексанкарбоновые кислоты. Х ь ю г и л л, Д ж е ф ф р и с (The epimeric (±)-3-aminocyclohexanecarboxylic acids. H e w g i l l F. R., J e f f e r i e s P. R.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2767—2772 (англ.)

Для установления строения эпимеров 3-аминоциклогексанкарбоновой к-ты (I) осуществлен стереоспецифичный синтез *цис*-I и *транс*-I, исходя соответственно из *цис*-гексагидроизофталевой к-ты (*цис*-II) и ее *транс*-изомера (*транс*-II) по р-ции Шмидта. Пиролизом *цис*-I получен циклич. лактам (III), восстановленный в 6-азабицикло(3,2,1)-октан (IV). К смеси 60 *мл* $CHCl_3$ и р-ра 6 *г* *цис*-II в 18 *мл* конц. H_2SO_4 при 35° и перемешивании прибавлено за 75 мин. 20,3 *мл* 8,4%-ного р-ра HN_3 в $CHCl_3$. По прекращении выделения N_2 (75 мин. при 40° и 30 мин. при 50°) из кислого слоя выделена *цис*-I, очищена возгонкой при 270°/0,01 *мм*, выход 4,8 *г*, т. пл. 284° (разл.), рK_1 3,70; бензоильное производное (V), т. пл. 166—167° (из хлф.-гексана); α-нафтилкарбаминоильное производное, т. пл. 207° (из сп.); *n*-бромфенациловый эфир *цис*-3-бензамидоциклогексанкарбоновой к-ты, выход 58%, т. пл. 211—212° (из сп.-ацетона). V также получен из монометилового эфира *цис*-II, NaN_3 и H_2SO_4 с последующим бензоилированием. При каталитич. (Pt) гидрировании *м*-аминобензойной к-ты удалось выделить после бензоилирования только V. Аналогично *цис*-I из *транс*-II получена *транс*-I, т. пл. 290—291° (разл.), рK_1 3,85; бензоильное производное, т. пл. 195—196° (из хлф.-гексана); α-нафтилкарбаминоильное производное, т. пл. 213—214° (из сп.); *n*-бромфенациловый эфир *транс*-3-бензамидоциклогексанкарбоновой к-ты, т. пл. 182° (из сп.). Осторожным пиролизом *цис*-I (3×1 *г*) получено в-во, из которого извлечением C_6H_6



и возгонкой при 140°/0,1 *мм* выделен III, выход 0,75 *г*, т. пл. 198—199° (из гексана). При пиролизе 800 *мг* *транс*-I также получен III (80 *мг*). Смесь 250 *мг* III, 80 *мг* $LiAlH_4$ и 60 *мл* эфира кипятили 4 часа; выделен IV; α-нафтилкарбаминоильное производное, т. пл. 216—217° (из бзл.-гексана); *п*-нитробензоильное производное, т. пл. 128—129° (из бзл.-гексана). При пиролизе 500 *мг* V получено 40 *мг* N-бензоильного производного III, т. пл. 106—107° (из гексана). А. Б.

22375. Циклические диены. XIII. Замещенные 1,2-диметиленциклогексены-4. Бейли, Розенберг, Янг (Cyclic dienes. XIII. Substituted 1,2-dimethylene-4-cyclohexenes. Bailey William J., Rosenberg Joseph, Young Lewis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1163—1166 (англ.)

Пиролизом *цис*-4,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталилдиацетата (I) и *цис*-4-метил-Δ^4-тетрагидрофталилдиацетата (II) получили, соответственно, 4,5-диметил-1,2-диметиленциклогексен-4 (III) и 4-метил-1-2-диметиленциклогексен-4 (IV), строение которых доказано с помощью УФ-спектров и превращением их в дурол (V) и псевдокумол (VI) соответственно. При пиролизе 1,35 моля I (атмосфера N_2, 500°, скорость 1,5 *г / мин*) получили III, выход 13%, т. кип. 110—111°/90 *мм*, n_D^{25} 1,4977, d_4^{25} 0,8690, а также 4,5-диметил-2-метилен-Δ^4-тетрагидробензилацетат, выход 51%, т. кип. 182—184°/90 *мм*, а непрореагировавший I (32%). При кипячении с Pd / C или с HCl (к-та) + CH_3COOH III изомеризуется в V (выход 80 или 16% соответственно). Нагреванием (4 часа) 0,1 моля III с 0,1 моля ацетилендикарбоновой к-ты (VII) в C_6H_6 получили 6,7-диметил-1,4,5,8-тетрагидронафталиндикарбоновую-2,3 к-ту (VIII), выход 78%, т. пл. 250—251° (разл.; из CH_3COOH), которая при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH превращается в соответствующий ангидрид, выход 71%, т. пл. 232—233°. 0,00076 моля VIII при нагревании (290°) над 0,2 *г* 5%-ного Pd / C и 0,1 *г* меднохромового катализатора декарбоксилируется и дегидрируется, превращаясь в 2,3-диметилнафталин, выход 80 *мг*. При пиролизе 0,29 моля II (510°, скорость 1 *г / мин*) получили IV, выход 32%, т. кип. 70°/70 *мм*, n_D^{25} 1,4885, а также смесь двух изомерных диеновых моноацетатов, выход 21%, и непрореагировавший II (43%). Из IV и малеинового ангидрида в C_6H_6 получен ангидрид 6-метил-$\Delta^{6,9(10)}$-гексагидронафталиндикарбоновой-2,3 к-ты, выход 81%, т. пл. 132—133,5° (из бзл.), а из него — соответствующая к-та, т. пл. 226—228°. Нагреванием IV с VII в C_6H_6 получена 6-метил-1,4,5,8-тетрагидронафталиндикарбоновая-2,3 к-та, выход 82%, т. пл. 152—153°. IV при кипячении с 5%-ным Pd / C (24 часа) изомеризуется в VI, выход 93%. УФ-спектры III и IV показывают, что в этих триенах имеется система сопряженных двойных связей, а также, что они не содержат примесей изомерных ароматич. углеводородов. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 775. А. Ф.

22376. Циклические диены. XIV. 2,3-диметиленбицикло-(2,2,1)-гептан. Бейли, Лосон (Cyclic dienes. XIV. 2,3-dimethylenebicyclo [2,2,1] heptane. Bailey William J., Lawson William B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1606—1608 (англ.)

2,3-диметиленбицикло-(2,2,1)-гептан (I) получен из аддукта циклопентадиена и малеинового ангидрида — ангидрида *эндо*-5-бицикло-(2,2,1)-гептендикарбоновой-2,3 к-ты (II) следующим путем: II превращен в *эндо*-2,3-дикарбэтокси-5-бицикло-(2,2,1)-гептен (III), который гидрирован в *эндо*-2,3-дикарбэтоксибицикло-(2,2,1)-гептан (IV); восстанавливают IV в *эндо*-2,3-диметилолбицикло-(2,2,1)-гептан (V); ацетилированием V получен *эндо*-2,3-ди-(ацетоксиметил)-бицикло-(2,2,1)-гептан (VI), пиролиз которого приводит к I. Строение I доказано получением из него аддуктов с диенофилами, а также озонированием и изучением УФ- и ИК-спектров. Этерификацией II (путем азеотропной перегонки) получен III, выход 75%, т. кип. 122—127°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,4742. Гидрируют 2,91 моля III [(20°, 126 *ат*) над 70 *г* скелетного Ni, выделяют IV, выход 92%, т. кип. 122—126°/2,3 *мм*, n_D^{25} 1,4676. К 1,5 моля $LiAlH_4$ в 2 *л* абс. эфира при охлаждении быстро прибавляют 1,25 моля IV и смесь кипятят 2 дня, добавляют 10%-ную HCl (к-ту), поддерживая pH р-ра не ниже 2. После обычной обработки отгоняют эфир и сырой V кипятят 3 дня с 1 *л* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* CH_3COOH. Перегонкой выделяют VI, выход 81%, т. кип. 145°/4 *мм*, n_D^{25} 1,4728. Чистый V имеет т. пл. 60—61° (из циклогексана), с хлористым 3,5-динитробензоилом дает *эндо*-2,3-ди-(3,5-динитробензоксиметил)-бицикло-(2,2,1)-гептан, т. пл. 178—181°. II можно превратить в VI также восстанавливая II $LiAlH_4$ в *эндо*-2,3-диметилол-5-бицикло-(2,2,1)-гептен, выход 43%, т. кип. 144—162°/6,5 *мм*, т. пл. 82,8—83,4°, ацетилированием которого получают *эндо*-2,3-ди-(ацетоксиметил)-5-бицикло-(2,2,1)-гептен, выход 62%, т. кип. 159—160°/11 *мм*, т. пл. 65,8—67,2° (из разб. сп.). Гидрированием последнего получают VI, выход 68%. 0,625 моля VI подвергают пиролизу в трубке, наполненной стеклом и нагретой до 500—505° (скорость 1,6 *г / мин*). Из продукта р-ции выделяют I, выход 46%, т. кип. 52,5—54°/25 *мм*, n_D^{25} 1,5007, а также 2-метилен-3-ацетоксиметилбицикло-(2,2,1)-гептан, выход 37%, т. кип. 75—83°/4 *мм*, n_D^{25} 1,4767, и непрореагировавший VI (5%). I дает с малеиновым ангидридом в C_6H_6 при 0° ангидрид 5,8-эндометилен-$\Delta^{9/10}$-окталиндикарбоновой-2,3 к-ты, выход 62%, т. пл. 118,2—120,2° (из циклогексана). Р-цией I с 1,4-бензохиноном в спирте (кипячение 12 час.) получена смесь стереоизомерных аддуктов, из которой многократной перекристаллизацией выделен чистый изомер 1,4,8,11-диэндометилен-6,13-дикето-$\Delta^{4a(14a),\ 7a(11a)}$-октадекагидропентацена, т. пл. 219—227° (разл. в вакууме; из метилэтилкетона). Из продуктов озонирования I выделен формальдегид и (после доокисления действием 30%-ной H_2O_2 и гидролиза) *цис*-циклопентандикарбоновая-1,3 к-та. УФ-спектр I указывает на наличие сопряженных двойных связей. А. Ф.

22377. Синтез 2-фенилциклогептатриенона из 2-фенилциклогептен-2-она. Элад, Гинсбург (The synthesis of 2-phenylcycloheptatrienone from 2-phenylcyclohept-2-enone. Elad Dov, Ginsburg David), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 471—472 (англ.)

2-фенилциклогептатриенон (I) получен из 2-фенилциклогептен-2-она (II). 0,39 *г* II, 0,98 *г* N-бромсукцинимида (III), немного перекиси бензоила (IV) и 15 *мл* CCl_4 кипятили 9 час., р-р упарили в вакууме. Остаток для дегидробромирования кипятили 2 часа с 15 *мл* 2,6-лутидина, упарили в вакууме, остаток (V) экстрагировали эфиром, после обычной обработки упарили и остаток (0,84 *г*) кипятили 2 часа с 0,98 *г* III, 15 *мл* CCl_4 и IV, продукт р-ции хроматографировали в C_6H_6 над Al_2O_3. Средняя фракция состояла из I, выход 101 *мг*, т. пл. 82,5—83,5° (из изооктана). Из остатка V получена смесь оксимов, из которой хроматографированием в C_6H_6 над Al_2O_3 выделены оксим 2-фенилциклогептадиен-2,4-она, т. пл. 113—115° (из водн. сп.) и немного оксима 2-фенилциклогептадиен-2,6-она (VI), т. пл. 122—124° (из водн. сп.). При попытке

окислить сырой оксим **VI** с помощью SeO_2 в 3-фенилтрополон получен **I**. А. Ф.

22378. N-циклоалкил- и N_1 N-полиметиленсульфаминовые кислоты. Блик, Милсон, Дуренбос (N-cycloalkyl- and N_1N-polymethylenesulfamic acids. Blicke F. F., Millson Henry E., Jr, Doorenbos N. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2498—2499 (англ.)

Синтезирован ряд N, N-полиметиленсульфаминовых к-т $(CH_2)n$-NSO_3H (**I**), близких по строению к циклоалкилсульфаминовым к-там $RNHSO_3H$ (**II**), Na- и Ca-соли которых обладают сладким вкусом. **I** получены взаимодействием $ClSO_3H$ (**III**) с пирролидином, гексаметилен-, гептаметилен- или октаметиленимином (см. Audrieth L. F., Sveda M., J. Organ. Chem., 1944, **9**, 89). Получены следующие **I** (приведены *n*, т. пл. в °C, выход Na-соли в %, выход Ba-соли в %): 4, 173—175, 52, —; 6, 173—174, 56, 32; 7, 172—173, 68, 34; 8, 172—174, 69, 40. Ни сухие Na-соли **I**, ни их р-ры в разбавлении 1 : 1000—10000 не обладают сладким вкусом. Для выяснения влияния величины цикла **II** на сладость синтезированы N-циклогептил-(**IIa**) и N-циклооктил-(**IIб**) сульфаминовые к-ты. Они получены взаимодействием **III** с циклогептил- или циклооктиламином. **IIa**, т. пл. 178—179°, выход Na-соли 86%, Ba-соли 30—40%; **IIб**, т. пл. 183—184°, выход Na-соли 81%, Ba-соли 30—40%. Сладкий вкус Na-соли **IIa** ощущается при разбавлении 1 : 4000, а **IIб** — 1 : 1000. Для выделения **I** или **II** из Na-солей аналитически чистую пробу соли обрабатывают эквивалентным кол-вом H_2SO_4, выпаривают досуха и к-ту извлекают абс. спиртом. Г. Г.

22379. Реакции производных гидразина. I. Синтез 1,1-пентаметиленбицикло-(0,1,4)-гептана. Кост А. Н., Грандберг И. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2064—2070

При действии HCOOH или $(COOH)_2$ на азин циклогексанона (**I**) образуется 3,4-тетраметилен-5,5-пентаметиленпиразолин (**II**), разложение которого по Кижнеру приводит к 1,1-пентаметиленбицикло-(0,1,4)-гептану (**III**). Из циклогексанона и $N_2H_4 \cdot H_2O$ получен **I**, выход 93,7%, т. кип. 142—146°/10 *мм*, т. пл. 34°, n_D^{20} 1,5262. К 96 *г* **I** при сильном перемешивании прибавляли 49,5 *г* безводн. $(COOH)_2$, нагревали 2 часа (70—75°) в токе CO_2, охлаждали, смесь разлагали р-ром поташа, экстрагировали C_6H_6 и перегоняли в

N—NH II

III

токе N_2, получили **II**, выход 90,6%, т. кип. 165—167°/15 *мм*, т. пл. 60°; N-фенилкарбамидное производное, т. пл. 122° (из сп.). Изменение условий р-ции понижает выход **II**. С 5 молями 85%-ной HCOOH (6 час., 110°) или 1,5 моля безводн. HCOOH (20 час., 20°) **I** дает 90% **II**. Нагревали 0,2 моля **I** и 0,22 моля безводн. HCOOH (3 часа, 40—50°), подщелачивали NH_3 и получили **II**, выход 26,6%, и 28,1 *г* N-формил-**II**, т. кип. 180—210°/15 *мм*, т. пл. 73° (осажден водой из сп.), кислый гидролиз которого дает **II**. Смесь 96 *г* **II** и 2 *г* LiOH медленно нагревали, отгоняя продукт р-ции, который промывали 30—40%-ной HCOOH и водой, перегоняли над Na и получили **III**, выход 75,1%, т. кип. 98°/12 *мм*, 232°/748 *мм*; т. пл. —73°; n_D^{20} 1,4972; d_4^{20} 0,9278. При замене LiOH на NaOH, CH_3ONa, CH_3OLi или KOH получили **III** с выходом 72, 57,4, 69 и 70% соответственно. При синтезе **III**, без выделения **I** и **II**, выход 57,8%. Строение **III** доказано дегидрированием его серой до дифенила (4 часа, 190—210°), а также пропусканием HBr (2 часа, 0°) через р-р **III** и лед. CH_3COOH. После разбавления смеси водой получили 1-бром-1-циклогексилциклогексан (**IV**), выход колич., т. пл. 44,5° (вымораживанием из CH_3OH-ацетона). Аналогично из **III** и HCl получили 1-хлор-1-циклогексилциклогексан (**V**), т. пл. 39,5° (из CH_3OH). Отщеплением HBr от **IV** получили 1-циклогексилциклогексен (**VI**), т. кип. 236°/745 *мм*, n_D^{20} 1,4948, d_4^{20} 0,9063. Присоединение HCl или HBr к **VI** в лед. CH_3COOH дает **V** или **IV**, соответственно. Конц. HBr (2 часа, 100°) трехчленный цикл не раскрывает. При действии C_6H_5COOOH (5 час., 25°), гидрировании над Pt (в изооктане, 4 час., 30 *атм*, 200—250°), дробном вымораживании или перегонке на колонке (20 теор. тарелок) **III** не изменяется. С водн. $(CH_3COO)_2Hg$ (20 дней; —5, +5°) получено в-во неустановленного строения; с Br_2 **III** дает смесь бромидов. А. К.

22380. О соединениях, имеющих структуру уротропина. Сообщение VII. О случае молекулярной асимметрии в ряду адамантана. Штеттер, Бендер (Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, VII Mitteilung: Über einen Fall von Molekülasymmetrie in der Adamantan-Reihe. Stetter Hermann, Bänder Otto-Erich), Chem. Ber., 1955, 88, № 10, 1535—1537 (нем.)

Синтезирована и разделена на оптич. изомеры 2,6-дихлорадамантантетракарбоновая-1,3,5,7 к-та (**I**). Синтез **I** осуществлен каталитич. гидрированием тетраметилового эфира адамантандион-2,6-тетракарбоновой-1,3,5,7 к-ты (**II**) в тетраметиловый эфир 2,6-диоксиадамантантетракарбоновой-1,3,5,7 к-ты (**III**); свободная 2,6-диоксикислота (**IV**) действием PCl_5 превращена в 2,6-дихлорпроизводное тетрахлорангидрида (**V**), переведенное в тетраметиловый эфир (**VI**), гидролизованный в **I**. 10 *г* **II** в 250 *мл* диоксана гидрируют при 80° над Pt (из 2 *г* PtO_2), р-р упаривают досуха и из остатка извлекают CH_3OH **III**, выход 85%, т. пл. 237—239°. Смесь 7,5 *г* **III**, 20 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* конц. HCl кипятят 8 час., отгоняют р-ритель в вакууме и получают **IV**, выход 85%, т. пл. 300° (разл., из CH_3COOH). 5,5 *г* **IV** и 2,6 *г* PCl_5 нагревают 5 час. при 120°, отгоняют в вакууме $POCl_3$, получают **V**, постепенно добавляют к сухому CH_3OH и спустя 24 часа отделяют **VI**, выход 45%, т. пл. 197—199° (испр.; из CH_3OH). 2,5 *г* **VI** кипятят 12 час. со смесью 25 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* конц. HCl и получают **I**, выход 82%, т. пл. 331° (из 80%-ной HCOOH). 9,8 *г* **I** нейтрализуют 0,5 н. р-ром NaOH, приливают к горячему р-ру 37,7 *г* цинхонин-$HCl \cdot 2H_2O$ в 1 *л* воды, медленно охлаждают и отделяют цинхониновую соль **I**, выход 10 *г*, $[\alpha]_D^{20} + 159,0°$ (из воды), из которой выделяют D-форму, выход 1,25 *г*, $[\alpha]_D^{20} + 7,67°$; фильтрат упаривают, подкисляют и извлекают эфиром L-форму, выход 1,6 *г*, $[\alpha]_D^{20} - 2,75°$. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 16097. Д. В.

COR
CH_2
R'
ROC—C
CH_2—C—COR
R'
COR

I R = OH
R' = Cl
III R = OCH_3
R' = OH
IV R = R' = OH
V R = R' = Cl
VI R = OCH_3
R' = Cl

22381. Циклические полиолефины. XXX. Реакция циклооктатриенона; этоксициклооактатетраен. Коп, Шерен, Трамбулл (Cyclic polyolefins. XXX. Reactions of cycloöctatrienone; Ethoxycycloöctatetraene. Cope Arthur C., Schaeren Sidney F., Trumbull Elmer R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 1096—1100 (англ.)

Циклооктатриен-2,4,6-он-1 (**I**) получен как описано

ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4158) и после тщательной разгонки на полумикроколонке и охлаждения сухим льдом выделен в кристаллич. виде, т. пл. 13,5—14,5° (из пентана). **I** не образует енолятов при обработке 3 н. NaOH (из р-ра в щелочи извлекается эфиром), разлагается р-рами C_2H_5ONa и *трет*- C_4H_9ONa (в соответствующих спиртах; C_2H_5J и $(C_2H_5)_2SO_4$ не алкилируют его в присутствии алкоголятов или $NaNH_2$. Конденсация **I** с этиловым эфиром циануксусной к-ты (**II**) дает этиловый эфир циклоокта-2,4,6-триенилиденциануксусной к-ты (**III**), что подтверждено гидрированием **III** (абс. спирт, 10%-ный Pd/C) до этилового эфира циклооктилциануксусной к-ты (**IV**), превращенного затем в амид (**V**), идентичный с **V**, приготовленным гидрированием и амидированием этилового эфира циклооктилиденциануксусной к-ты (**VI**). Наличие экзоциклич. связи в **III** подтверждено также УФ-спектром. **I** реагирует с малеиновым ангидридом (C_6H_6, нагревание в атмосфере N_2 в течение нескольких минут, затем самопроизвольная р-ция, потом кипячение 1,5 часа), образуя аддукт (**VII**), выход 88%, т. пл. 209—210,5° (из этилацетата). **VII** при растворении в 10%-ном NaOH (нагревание) дает после подкисления соответствующую двуосновную к-ту (**VIII**), выход 75%, т. пл. 195—197° (с разл.; из воды), диметиловый эфир (**IX**) (CH_2N_2 и **VIII** в тетрагидрофуран-эфирном р-ре), выход 66%, т. кип. 155°/0,5 *мм*; т. пл. 95,5—97° (из бзл.-гексана после возгонки при 90° и 0,5 *мм*). ИК-спектры показывают, что **VII**, **VIII** и **IX** содержат циклобутановое кольцо (производятся от валентного таутомера **I**) и что в **IX** CO-группа находится в 4-членном цикле. Каталитич. гидрирование (10%-ный Pd/C) K-соли **VIII** дает насыщ. к-ту (**X**) (выделена из подкисленного катализата непрерывной экстракцией эфиром), которая при возгонке (160°, 0,5 *мм*) дала ангидрид (**XI**), т. пл. 242—244°. Омыление **XI** (50%-ное KOH) привело вновь к **X**, из которой этерификацией аналогично **VIII** приготовлен диметиловый эфир (**XII**), т. пл. 105—107° (из бзл.-гексана, после возгонки при 90° и 0,5 *мм*); **XII** образуется

VII R=O; XVII R=$(C_2H_5O)_2$ — XIII ($COOCH_3$, $COOCH_3$) — X R=H; XII R=CH_3 (COOR, COOR) — XIV

также при каталитич. гидрировании **IX**; ИК-спектр **XII** указывает, что циклобутаноновая структура сохранилась при восстановлении. **XII** способен к дальнейшему гидрированию и после поглощения 2 молей H_2 дает жидкий продукт, ИК-спектр которого указывает на наличие OH-группы. **I** вступает в р-цию Дильса — Альдера с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты при нагревании (50°, 4 часа; 70°, 2 часа; 90°, 4 часа), образуя аддукт (**XIII**), выход 76%, т. пл. 69—71° (из бзл.-циклогексана). Пиролиз **XIII** (160°, 1 час) дал диметилфталат, выход 70%, и немного жидкого продукта, выход 7%, повидимому, циклобутенона или его изомера. При р-ции **I** с α-нафтохиноном (C_6H_6, кипячение 21 час), получен аддукт (**XIX**), выход 80%, т. пл. 193—196° (из бзл.); окисление **XIV** воздухом в щел. р-ре (спирт. р-р C_2H_5ONa, кипятят 1 час, затем пропускают воздух, оставляют на 12 час. при 5°) привело к устранению 4-членного кольца и образованию антрахинона, выход 73%. С этиловым эфиром ортомуравьиной к-ты (**XV**) **I** в присутствии $FeCl_3$ дал диэтилкеталь циклооктатриен-2,4,6-она (**XVI**). С малеиновым ангидридом **XVI** образует (нагревание на водяной бане 30 мин.) аддукт (**XVII**), выход 70%, т. пл. 92—94° (из бзл.-циклогексана). **XVII** при гидролизе в спирт. р-ре с 1 каплей 20%-ной HCl (кипячение 1 час) дает **VII** и, следовательно, имеет аналогичную структуру. **XVI** легко гидролизуется разб. к-тами до **I**. При отщеплении спирта **XVI** превращается в этоксициклооктатетраен (**XVIII**); структура **XVIII** подтверждена УФ-спектром и быстрым гидролизом разб. HCl до **I**, выделенного в виде 1,4-динитрофенилгидразона (**XVIII**, 1%-ный спирт. р-р 2,4-динитрофенилгидразина и 1% HCl). Каталитич. гидрирование **XVIII** (абс. спирт, PtO_2) приводит к циклооктилэтиловому эфиру (**XIX**), полученному также другим путем. Для получения **III** 22,6 *г* **II**, 26,4 *г* **I**, 1 *г* CH_3COONH_4, 12 *г* лед. CH_3COOH, 50 *мл* C_6H_6 кипятили 6 час. (баня 140°) с удалением воды при помощи сепаратора Дина — Старка, из смеси после очистки и разгонки выделили **III**, выход 9,7%, т. пл. 75—76°. Из 2,77 *г* циклооктанона и 2,26 *г* **II** аналогично **III** получен **VI**, выход 63%, т. кип. 135°/12 *мм*, n_D^{25} 1,5041. **IV** гидрировали над Pt (из PtO_2), полученный эфир встряхивали 12 час. с конц. NH_4OH и получили **V**, т. пл. 123—124° (после возгонки при 130°/0,5 *мм*). 9,4 *г* **I**, 25 *мл* **XV** и 0,2 *г* $FeCl_3$ в 20 *мл* абс. спирта оставили на 48 час., разбавили эфиром, промывали р-ром 2 *г* ди Na-соли этилендиаминотетрауксусной к-ты в 80 *мл* воды и разгонкой выделили **XVI**, выход 69%, т. кип. 49—50°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,4783, d_4^{25} 0,9772. 15,5 *г* **XVI**, 22 *г* *трет*-бутилата Al нагревали при 180—190° (1 час), затем при давл. 500 *мм* 30 мин., отгоняя бутанол, остаток перегнали при 0,05 *мм* (баня 120°) и дистиллат разогнали на колонке, выход **XVIII** 37%, т. кип. 76°/2 *мм*, n_D^{25} 1,5250. Р-р 1 *г* **XVI** в 20 *мл* C_6H_6 кипятили с 10 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ 30 мин. и разгонкой выделили **XVIII**. 2,62 *г* циклооктанола, 25 *мл* сухого C_6H_6, 1 *г* NaH кипятили 12 час., добавили 25 *мл* C_2H_5J, кипятили еще 20 час. Разгонкой выделили **XIX**, выход 41%, т. кип. 85—86°/16 *мм*, n_D^{25} 1,4540, d_4^{25} 0,888. Сообщение XXIX см. РЖХим, 1955, 3704. Л. Я.

22382. Циклические полиолефины. XXXI. Производные циклогептатриена и бицикло-(4,2,0)-октадиена-2,4 из циклооктатетраена и ацетата ртути. Коп, Нелсон, Смит (Cyclic polyolefins. XXXI. Cycloheptatrieen and bicyclo[4,2,0] octa-2,4-diene derivatives from cycloöctatetraene ond mercuric acetate. Cope Arthur C., Nelson Norman A., Smith Douglas S.), J. Amer. Chem. Soc. 1954, **76**, № 4, 1100—1104 (англ.)

При взаимодействии циклооктатетраена (**I**) с $HgSO_4$ в воде в условиях, описанных Реппе (Reppe W. и др., Liebigs Ann. Chem., 1948, **560**, 1) получается фенилацетальдегид (**II**), выход 54%; **II** образуется также при встряхивании **I** с суспензией $(CH_3COO)_2Hg$ в воде, выход 19%. Однако при р-ции **I** с $(CH_3COO)_2Hg$ в лед. CH_3COOH (70—80°, 2 часа), вопреки Реппе, образуется не фенилэтилидендиацетат, а 7,8-диацетоксибицикло-(4,2,0)-октадиен-2,4 (**III**), выход 72%, т. пл. 61,4—62,5° (из сп.), что подтверждено каталитич. гидрированием **III** (CH_3OH, 10%-ный Pd/C) до 7,8-диацетоксибицикло-(4,2,0)-октана (**IV**), выход 92%, т. кип. 90,5—92°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4653; гидролиз **IV** (CH_3OH, конц. HCl, нагревание с отгонкой метилацетата) дал *транс*-бицикло-(4,2,0)-октандиол-7,8, т. пл. 139,1—140,2° (из бзл.), идентичный с образцом, приготовленным гидрированием бицикло-(4.2,0)-октанол-7-она-8. При добавлении **I** к суспензии $(CH_3COO)_2Hg$ в CH_3OH (10°, атмосфера N_2) и последующем разложении аддукта (~20°, 2 часа; 60—64°, 2 часа) образуется не диметилацеталь **II**, как считал Реппе, а диметилацеталь 1-формилциклогептатриена-2,4,6 (**V**), выход 88%, т. кип.

$OCOCH_3$, $OCOCH_3$ — III

90—92°/10 *мм*, n_D^{25} 1,5004, d_4^{25} 1,006, что подтверждено УФ- и ИК-спектрами. Гидрирование **V** в условиях, исключающих возможность гидрирования ароматич. системы (CH_3OH, 10%-ный Pd/C), дало диметилацеталь 1-формилциклогептана (**VI**), выход 77%, т. кип. 79—80,5°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4499—1,4508. Структура **VI** подтверждена встречным синтезом по р-ции Гриньяра между циклогептилмагнийбромидом и метиловым эфиром ортомуравьиной к-ты (эфир, кипячение 6 час.), превращением **VI** в известный семикарбазон и приготовлением из обоих образцов **VI** 2,4-динитрофенилгидразона (ДНГ), т. пл. 134,5—135,5° (из бзл.-сп.). При обработке **V** в спирте при 0° 2,4-динитрофенилгидразином и конц. HCl (8 час.) образуется ДНГ **V**, т. пл. 137° с разл. или 149° с разл. (баня предварительно нагрета до 145—147°), что также подтверждает принятую для **V** структуру. Частичное гидрирование **V** [CH_3OH, 1%-ный Pd/C, 0°) дает продукт $C_{10}H_{18}O_2$, выход 88%, т. кип. 91—92°/12,5 *мм*, n_D^{25} 1,4593—1,4600, который не является однородным, а представляет смесь диметилацеталя 1-формилциклогептена-4 (**VII**) и диметилацеталя 1-формилциклогептена-3 (**VIII**), что подтверждено образованием смеси ДНГ, из которой был выделен в чистом состоянии ДНГ, т. пл. 153—153,5° (из бзл.-сп.). При нагревании продукта $C_{10}H_{18}O_2$ в спирте с конц. HCl последний не изменяется, что также подтверждает принятое для **VII** и **VIII** строение. Образование из **I** и $(CH_3COO)_2Hg$ в воде, CH_3COOH и CH_3OH продуктов с тремя различными кольцевыми системами объяснено различным разложением промежуточного аддукта **I** с $(CH_3COO)_2Hg$ в зависимости от р-рителя. Для аддукта принято образование четырех ионов: (**IXа — г**). Действием CH_3COOH на ионы **IXа**, **IXб**, **IXв** или **IXг** во всех случаях приведет к расщеплению связи C — Hg, образованию **III**, Hg и CH_3COOH. При р-ции с CH_3OH сужение кольца может проходить через промежуточные соединения (**X**) и (**XI**). При р-ции **I** с $(CH_3COO)_2Hg$ в воде возможными промежуточными продуктами являются **III** и **V**. Вопреки Реппе при взаимодействии дихлорида циклооктатетраена с CH_3ONa (CH_3OH, 0°, 2 часа; 20°, 1,5 часа, кипячение 3 часа) приводит не к бициклич. производному, а к **V**, выход 69%, что подтверждено гидрированием до **VI**; одновременно образуется, повидимому, немного хлорциклооктатетраена. Л. Я.

22383. Циклические полиолефины. XXXII. *Цис-* и *транс-*1,3-дифенилциклооктаны. Коп, Кинтер, Келлер (Cyclic polyolefins. XXXII. *cis*- and *trans*-1,3-Diphenylcyclooctane. Cope Arthur C., Kinter Mark R., Keller Richard T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2757—2760 (англ.)

Для подтверждения строения *цис-* (**I**) и *транс-*1,3-дифенилоктанов (**II**), полученных ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5399), **I** и **II** приготовлены независимым путем из 3-бромциклооктена (**III**) через циклооктен-2-ол-1 (**IV**), циклооктен-2-он-1 (**V**), 3-фенилциклооктанон (**VI**), 1,3-дифенилциклооктен (**VII**); последний при каталитич. восстановлении дал смесь **I** и **II**, разделенную кристаллизацией. Суспензию 28,2 *г* CH_3COOAg в 50 *мл* лед. CH_3COOH вводили понемногу в р-р 26,7 *г* **III** в 50 *мл* лед. CH_3COOH; через 24 часа от фильтрата отгоняли CH_3COOH, из дистиллята экстракцией эфиром и разгонкой выделяли циклооктадиен-1,3, выход 4%, т. кип. 74—76°/86 *мм*, n_D^{25} 1,4901. Из остатка после отгонки CH_3COOH разгонкой выделяли 2-ацетоксициклооктен-2 (**VIII**), выход 79%, т. кип. 57°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4680, d_4^{25} 0,9898. **VIII** получен также нагреванием смеси 10 *г* циклооктена, 29 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 10 *мл* лед. CH_3COOH (140°, 3 часа), выход 32%. Омылением **VIII** (спирт. KOH, 4 часа) получен **IV**, выход 91%, т. кип. 74°/2 *мм*, n_D^{25} 1,4959, d_4^{25} 0,9756; фенилуретан, выход 72%, т. пл. 92,5—93° (из лигр.), каталитич. гидрирование **IV** над Pt (из PtO_2) дает циклооктанол. 4,2 *г* CrO_3 в 2 *мл* воды и 9 *мл* CH_3COOH прибавили за 50 мин. к 5,7 *г* **IV** в 10 *мл* лед. CH_3COOH (охлаждение льдом), через 2 часа (~20°) добавлено 10,1 *г* KOH в 50 *мл* воды; непрерывная экстракция эфиром (12 час.), нейтрализация экстракта по фенолфталеину и разгонка дают смесь **V** и **IV**; повторным окислением получен **V**, т. кип. 89/14 *мм*, n_D^{25} 1,4953. Окисление **IV** по Оппенауэру (бензохинон, (*изо*-$C_3H_7O)_3$ Al, C_6H_6, кипячение 30 мин., ~20°, 23 часа, кипячение 1 час) дает **V** с выходом 66%, чистота 92%. Окисление циклооктена аналогично **IV** дает окись циклооктена, выход 28%. 6,2 *г* **V**, 500 *мл* сухого C_6H_6 и 33,3 *г* $AlCl_3$ кипятили 3,5 часа, разгонкой и очисткой через производное реактива Жирара Т выделен **VI**, выход 51%, т. кип. 118—121°/0,5 *мм*, т. пл. 61—62,5° (из водн. CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 173—174° (из водн. сп.). Восстановление **VI** по Кижнеру (в диэтиленгликоле, 180°, 1,5 часа; 210° 3 часа) дает фенилциклооктан, выход 64%. 2,02 *г* **VI** в 20 *мл* сухого эфира добавили за 5 мин. в атмосфере N_2 к C_6H_5Li (4,72 *г* C_6H_5Br, 0,46 *г* Li; 40 *мл* эфира), кипятили 30 мин., добавили воду (охлаждение) эфирный слой выпарили, остаток кипятили в C_6H_6 с J_2 6 час., упаривали, нагревали 2,5 часа при 150°/0,5 *мм* и перегоняли при 200—250° (баня)/0,5 *мм*, р-р дистиллата в пентане промывали тиосульфатом, упаривали и перегоняли при 170°/0,5 *мм*; получена смесь **VII** и 2,4-дифенилциклооктена, выход 82%. Каталитич. гидрированием смеси (CH_3COOH, 10%-ный Pd/C) получают смесь **I** и **II**, разделенную фракционной кристаллизацией из CH_3OH. Л. Я.

22384. О 2-фенилтропоне и 3-фенилтрополоне. Нодзоэ, Мукаи, Минэгиси, Фудзисава (On 2-phenyltropone and 3-phenyltropolone. Nozoe Tetsuo, Mukai Toshio, Minegishi Junji, Fujisawa Tomokichiro), 東北大學理科報告, (Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1953, Ser. 1, **37**, № 4, 388—406 (англ.)

Исследована р-ция метилового эфира трополона (**I**) с C_6H_5MgBr, свойства образующегося при этом 2-фенилтропона (**II**) и полученного из **II** 3-фенилтрополона (**III**). При р-ции **I** с C_6H_5MgBr помимо **II** получены дифенил (**IV**), трифенилкарбинол (**V**) и трифенилметан (**VI**), что указывает на возможность промежуточного образования бензофенона. При аналогичной р-ции метилового эфира 4-изопропилтрополона получены изопропил-2-фенилтрополон, т. пл. 93—94° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 110—111°, хлоргидрат, т. пл. 105—109° (положение *изо*-C_3H_7-группы не установлено), и фракция с т. кип. 170—180°/9 *мм*. Строение **II** доказано каталитич. гидрированием в 2-фенилциклогептанон (**VII**). **II** образует с 1 молем C_6H_6 нестойкое кристаллич. соединение с т. пл. 67—67,5°; не изменяется при нагревании с конц. H_2SO_4 или HCl, устойчив к холодной конц. HNO_3 и нитруется при 30—35°

смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 (*d* 1,5) в нитросоединения неустановленного строения (VIII), т. пл. 154—154,5° (из сп.); (IX), т. пл. 142—143°; оксим, т. пл. 162—163°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 249° (разл.), и (X) т. пл. 178°. II неустойчив к щелочам и при нагревании со спирт. р-ром KOH превращается в дифенилкарбоновую 2 к-ту (XI). При нагревании II с ангидридом малеиновой к-ты (XII) или хиноном (XIII) в ксилоле легко образуются аддукты (XIV) или (XV). II реагирует с C_6H_5MgBr с образованием IV и в-ва с т. пл. 83,5—84,5° (из сп.); II не реагирует с фенилгидразином и семикарбазидом, дает 2,4-динитрофенилгидразон (XVI) и оксим (XVII), но при получении XVII образуется также 2-амино-7-фенилтропон (XVIII). XVII и XVIII очень устойчивы к к-там, хотя при длительном кипячении XVII с щавелевой к-той получается II; XVIII не изменяется также при нагревании с водн. р-рами щелочей; при нагревании XVII с 2,4-динитрофенилгидразином в спирте образуется XVI. XVIII устойчив к щелочам на холоду, но при нагревании со спирт. р-рами щелочей превращается в III. XVIII образуется также при р-ции II с жидким NH_3 (24 часа, 20°), причем получается также в-во неустановленного строения

XV $R'=C_6H_5, R''=H$ или $R'=H, R''=C_6H_5$ XIV

(XIX), т. пл. 148—148,5° (из сп.), УФ-спектр которого сходен с УФ-спектром IV, и при нагревании II с эквивалентным кол-вом гидразина в спирт. р-ре; при большем кол-ве гидразина и большей продолжительности нагревания образуется 2-гидразино-7-фенилтропон (XX), получающийся также при р-ции XVIII с гидразином. При р-ции III с CH_2N_2 образуются кристаллич. 2-метокси-7- (XXI) и жидкий 2-метокси-3- (XXII)-фенилтропоны, строение которых подтверждается превращением действием жидких NH_3 в XVIII и 2-амино-3-фенилтропон (XXIII) соответственно. XXII ароматизируется при кипячении с C_2H_5ONa, причем после гидролиза продукта р-ции получается XI. При р-ции III с $NaNO_2$ в CH_3COOH получается 5-нитрозо-3-фенилтрополон (XXIV), строение которого подтверждено восстановлением в 5-амино-3-фенилтрополон (XXV), превращенный по Зандмейеру в описанный ранее 5-бром-3-фенилтрополон. III сочетается с хлоридом *n*-толилдиазония (XXVI) с образованием азокрасителя (XXVII) и нитруется в 5-нитро-3-фенилтрополон (XXVIII); мононитросоединение (XXIX) и динитросоединение (XXX). Строение XXVIII подтверждено каталитич. восстановлением в XXV; строение XXIV и XXX не установлено. К р-ру C_6H_5MgBr (из 0,167 моля C_6H_5Br, 0,164 *г-атома* Mg и 76 *мл* эфира) постепенно приливают при 0° р-р 0,076 моля I в смеси 10 *мл* C_6H_6 и 25 *мл* эфира, слабо кипятят 20 мин., приливают разб. H_2SO_4, органич. слой перегоняют в вакууме и получают IV, выход 1,38 *г*, т. пл. 69—70°, и II, выход 7,5 *г*, т. пл. 85—86° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 86,5—87° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 85—86° (после возгонки при 150°/10 *мм*); XVI, т. пл. 226—227° (из хлф.); XVII, т. пл. 147—148°. К р-ру C_6H_5MgBr (из 0,074 моля C_6H_5Br, 0,074 *г-атома* Mg и 35 *мл* эф.) приливают по каплям при 20° р-р 0,037 моля I в 4 *мл* C_6H_6 и 12 *мл* эфира, смесь кипятят 30 мин. и получают 0,65 *г* IV, 2,22 *г* II, 0,1 *г* V, т. пл. 160—161° (из сп.), и VI, выход 0,03 *г*, т. пл. 93,5—94° (из сп.). Р-р 0,2 *г* II в 3 *мл* спирта гидрируют (20°, 1 *ат*) над 0,1 *г* 5%-ного Pd/C и получают VII, выход 0,19 *г*, семикарбазон, т. пл. 154,5—155°.; К р-ру 0,1 *г* KOH в 3 *мл* спирта добавляют 0,1 *г* II, кипятят 10 мин., отгоняют спирт, остаток смешивают с водой, извлекают $CHCl_3$ II, р-р подкисляют и извлекают $CHCl_3$ XI, выход 0,01 *г*, т. пл. 111—112° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 0,2 *г* II, 0,12 *г* XII и 2,5 *мл* сухого ксилола кипятят 4 часа, охлаждают и отделяют XIV, выход 0,13 *г*, т. пл. 202° (из бзл.). Аналогично из 0,1 *г* II, 0,1 *г* XIII и 1 *мл* ксилола получают хингидрон, т. пл. 167—168°, и XV, выход 0,05 *г*, т. пл. 124—125° Р-р 1 *г* II и 1,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 5 *мл* абс. спирта и 5 *г* пиридина кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой и отделяют XVIII, выход 0,74 *г*, т. пл. 211° (из бзл.-петр. эф.); сульфат, т. пл. 180—190°; пикрат (?), т. пл. 192—194° (при перекристаллизации разлагается с регенерацией XVIII); ацетильное производное, т. пл. 130—130,5° (из сп.); из маточного р-ра выделяют XVII, выход 0,5 *г*, т. пл. 147—148°; пикрат, т. пл. 150° (разл.; из сп.); бензоильное производное, т. пл. 87—88° (из сп.) (при хранении т-ра плавления изменяется до 98°). Охлаждаемый р-р 2 *г* II и 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 50 *мл* спирта насыщают NH_3, оставляют на холоду на 45 час. и получают XVIII, выход 1,29 *г*. Смесь 1 *г* II в 2 *мл* спирта и 1 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают несколько минут при 100° и получают XVIII, выход 0,9 *г*; из 0,5 *г* II в 2 *мл* спирта и 1 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (нагревание 20 мин.) получают XX, образующий с бензальдегидом продукт конденсации, т. пл. 150—151°. Р-р 0,2 *г* XVIII в смеси 12 *мл* спирта и 4 *мл* 6 н. р-ра KOH кипятят 10 час., нейтрализуют H_2SO_4 и извлекают бензолом III, выход 0,18 *г*, т. пл. 117—118° (из сп.); комплексная соль с Fe не имеет определенной т-ры плавления, но деформируется при 160°; комплексная соль с Cu, т. пл. >215°; соединение с этилендиамином, т. пл. 133—134°. К 0,67 *г* III в CH_3OH приливают 15 *мл* 2,8%-ного эфирного р-ра CH_2N_2, смесь оставляют на 3 часа при 20°, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и получают XXI, выход 0,4 *г*, т. пл. 101—102° (из бзл.-петр. эф.), и XXII, выход 0,3 *г*. Смесь 0,05 *г* XXI и 5 *мл* жидкого NH_3 оставляют на 24 часа и получают XVIII. Аналогично из смеси 0,5 *г* XXII и 5 *мл* жидкого NH_3 (15 час. при 20°) после хроматографирования на Al_2O_3 бензольного р-ра получают XXIII, выход 0,3 *г*, т. пл. 127,5—128,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 134—135° (из сп.). Смесь 0,08 *г* XXII с C_2H_5ONa (из 0,01 *г* Na и 3 *мл* спирта) кипятят 30 час., добавляют 5 *мл* воды, кипятят 3 часа, извлекают эфиром, водн. слой подкисляют, извлекают эфиром и эфирный р-р промывают $NaHCO_3$; щел. р-р подкисляют и извлекают эфиром XI, выход 0,4 *г*. Р-р 0,11 *г* XXI в 1 *мл* спирта нагревают при 100° с 0,1 *г* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и получают XX, выход 0,9 *г*; или р-р 0,05 *г* XVIII и 0,2 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 0,4 *мл* спирта кипятят 3 часа и получают XX, выход 0,5 *г*. К р-ру 0,13 *г* III в 4 *мл* CH_3COOH приливают при 0° насыщ. р-р 0,17 *г* $NaNO_2$, смесь оставляют на холоду на 4 часа и отделяют XXIV, выход 0,12 *г*, т. пл. 193° (разл.; из CH_3OH). К смеси 0,12 *г* III, 1 *мл* 50%-ного р-ра KOH и 12 *мл* воды приливают при 0° р-р XXVI (из 0,06 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 0,12 *мл* конц. HCl и 0,05 *г* $NaNO_2$), подкисляют разб. HCl и получают XXVII, выход 0,015 *г*, т. пл. 171—175° (из бзл.). К р-ру 0,1 *г* III в 2 *мл* CH_3COOH приливают смесь 0,04 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 0,06 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на 1 час при 20° и отделяют XXVIII, выход 0,05 *г*, т. пл. 195° (из бзл.); маточный р-р разбавляют водой и получают XXIX, выход 0,03 *г*, т. пл. 146—147,5° (из сп.). Аналогично из 0,5 *г* III получают XXVIII, выход 0,2 *г*, и XXIX, выход 0,11 *г*; маточный р-р разбавляют водой и извлекают $CHCl_3$ XXX, выход 0,07 *г*, т. пл. 178° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Р-р 0,13 *г* XXIV в 13 *мл* CH_3OH восстанавливают (20 мин., 20°, 1 *ат*) над 0,02 *г* 5%-ного Pd/C и получают

XXV, выход 0,08 *г*, т. пл. 117—118° (из бзл.); или 0,04 *г* **XXVIII** в 10 *мл* спирта восстанавливают над 0,01 *г* 5%-ного Pd/C и получают **XXV**; диацетильное производное, т. пл. 161—162° (из сп.). Р-р 0,08 *г* диацетильного производного **XXV** в смеси 1 *мл* спирта и 2,5 *мл* воды нагревают 2 часа, добавляют немного активированного угля, кипятят 1 час и получают моноацетильное производное **XXV**, выход 0,02 *г*, т. пл. 203,5—204,5° (из сп.-диоксана). Приведены кривые УФ-спектров в CH_3OH **II**, **III**, **VIII**, **IX**, **X**, **XVI**, **XVII**, **XVIII**, **XIX**, **XX**, **XXII**, **XXIII**, **XXVIII**, **XXIX**, **XXX** и амида **XI** и кривые ИК-спектров (в парафине) **XVII** и **XVIII**. Д. В.

22385. Действие различных аминов и карбонильных реагентов на 5-нитрозотрополон. Нодзоэ, Сато, Мацуда (Action of various amines and katonic agents on 5-nitrosotropolone. Nosoe Tetsuo, Satô Mazatsune, Matsuda Teruo), **東北大學理科報告**, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, Ser. 1, **37**, № 4, 407—422 (англ.)

Исходя из предположения, что 5-нитрозотрополон (**I**) может реагировать в таутомерной форме монооксима тропохинона (**Ia**), исследованы р-ции **I** с *о*-фенилендиамином (**II**), фенилгидразином (**III**), семикарбазидом (**IV**) и гидроксиламином (**V**); для выяснения строения описанных ранее в-в, полученных взаимодействием 3-бром-5-нитрозотрополона (**VI**) с анилином (**VII**), *п*-толуидином (**VIII**) и *п*-броманилином (**IX**) (см. Nozoe и др., Sci. Repts Tohoku Univ., 1952, Ser. 1, 35, 274), исследованы р-ции **I** и **VI** с **VII**, **VIII** и **IX** и с *п*-нитроанилином (**X**). **I** реагирует с **II** в форме **Ia**, образуя хиноксалиновое производное (**XI**), ацетилированием или бензоилированием которого получены соответствующие производные (**XII**), т. пл. 212—213° (разл.; из пиридина), и (**XIII**), т. пл. 210° (разл.; из пиридина). Эти же соединения получаются при нагревании **II** с производными **I**: ацетильным (**XIV**), т. пл. 175° (разл.; из ацетона), или бензоильным (**XV**), т. пл. 198° (разл.; из ацетона), Zn-соль, т. пл. 208° (разл.), Cu-соль, т. пл. 266° (разл.), Co-соль, т. пл. >360°. В той же форме **I** реагирует с **V**, причем с 1 молем **V** образуется 2,5-диоксим *п*-тропохинона (**XVI**), строение которого подтверждено каталитич. восстановлением в 2,5-диаминотропон (**XVII**); с 2 молями **V** образуется триоксим *п*-тропохинона (**XVIII**), восстанавливающийся в 2,5-диаминотропонимин. При р-ции **I** с **III** или **IV** получен монофенилгидразон, т. пл. 198° (разл.; из водн. сп.), и моносемикарбазон **I**, т. пл. 228° (из сп.) при медленном нагревании, и >250°— при быстром. Как таковой **I** реагирует с **V** в присутствии Cu_2Br_2 и HBr, причем образуется 5-бромтрополон (**XIX**). При р-ции **I** с NH_3 получается 2-амино-5-нитрозотропон (**XX**), восстановленный в **XVII**. **XVII** не образует Шиффовых оснований C_6H_5CHO, но конденсируется с *п*-нитробензальдегидом в спирт. р-ре в монобензальпроизводное, т. пл. 218° (разл.; из сп.). При р-ции **I** с **VII**, **VIII** или **IX** образуются соответственно в-ва неустановленного строения (**XXI**), т. пл. 202,5—203° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 189° (из сп.); (**XXII**), т. пл. 221° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 208—209° (из сп.), и (**XXIII**), т. пл. 210—211° (из сп.); аналогично из **VI** и **VII**, **VIII** или **X** получены (**XXIV**), т. пл. 213° (из сп.); (**XXV**), т. пл. 232°; ацетильное производное, т. пл. 203° (разл.; из сп.), и (**XXVI**), т. пл. 260° (из водн. пиридина). Все эти в-ва нейтральны, не дают окрашивания с $FeCl_3$ и образованы 1 молем **I** или **VI** с 2 молями ариламинов. **XXII** и **XXIV** бромируются в CH_3COOH соответственно в бромпроизводное (**XXVII**), т. пл. 249° (разл.; из сп.), и бромпроизводное, т. пл. 204° (разл.; из водн. сп.). **XXV** дегалоидируется над Pd/C в в-во (**XXVIII**), т. пл. 200—202° (из сп.). К спирт. р-ру 0,1 *г* **I** добавляют 0,08 *г* **II**, нагревают и получают **XI**, выход 0,13 *г*, т. пл. 249° (разл.; из водн. пиридина). Смесь 0,15 *г* **I** и 0,075 *г* хлоргидрата **V** в CH_3OH кипятят 1 час, концентрируют, разбавляют водой и получают **XVI**, выход 0,12 *г*, т. пл. 183° (разл.; из воды). 0,33 *г* **XVI** в 20 *мл* CH_3OH восстанавливают над 0,2 *г* 5%-ного Pd/C р-р подкисляют, упаривают и получают **XVII**, выход 0,17 *г*, хлоргидрат, т. пл. 197—198° (из конц. HCl); пикрат, т. пл. 232° (разл.), тиоцианат, т. пл. 168°; диацетат, т. пл. 241°. К смеси 0,25 *г* **I**, 0,15 *г* сульфата **V** и 2 *мл* воды приливают р-р 0,4 *г* Cu_2Br_2 (из 1,1 *г* $CuSO_4$, 0,35 *г* NaBr, 0,27 *г* $NaHSO_3$ и 1,75 *мл* 30%-ной HBr) и 0,25 *мл* 30%-ной HBr, смесь нагревают 45 мин. при 60°, продукт возгоняют в вакууме и получают **XIX**, выход 0,015 *г*, т. пл. 189° (из сп.). К суспензии 2 *г* **I** в небольшом кол-ве воды приливают 5 *мл* конц. NH_4OH и получают **XX**, выход 1,3 *г*, т. пл. 260° (из ацетона). Р-р 0,55 *г* **XX** в 200 *мл* CH_3OH восстанавливают над 0,15 *г* 5%-ного Pd/C, отгоняют в вакууме р-ритель и из остатка извлекают этилацетатом **XVII**, выход 0,2 *г*. Смесь 1,5 *г* **I**, 3,2 *г* **VIII** и 2 *мл* CH_3OH нагревают при 100°, отгоняя CH_3OH, добавляют немного CH_3OH, нагревают 30 мин., приливают C_6H_6 и получают **XXII**, выход 1,7 *г*. Аналогично получают **XXI**, **XXIII**, **XXIV** и **XXV**. Приведены кривые УФ-спектров **I** в 0,1 н. р-ре NaOH в CH_3OH; в 0,1 н. р-ре HCl в CH_3OH; **I**, **XI**, **XII**, **XIV**, **XVI**, хлоргидрата **XVII**, **XVIII**, **XX**, **XXI**, **XXII**, **XXIII**, **XXIV**, **XXV**, **XXVI**, **XXVII** и **XXVIII** в CH_3OH, а также ИК-спектр **I**. Д. В.

22386. Превращение углеводородов в присутствии окисных катализаторов. VII. Ароматизация двойных алкан-ареновых смесей над хромовым катализатором. Усов Ю. Н., Сидорова Н. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1702—1704

С целью выяснения влияния ароматич. углеводородов (АУ) на процесс ароматизации парафиновых углеводородов (ПУ) изучена ароматизация (хромовый катализатор, объемная скорость 0,5) смесей *н*-C_6H_{14}—C_6H_6 (А), *н*-C_7H_{16}—$C_6H_5CH_3$ (Б) и *изо*-C_8H_{18}—*о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ (В). Исследовано пять образцов каждой смеси при изменении конц-ии АУ в исходной смеси от 10 до 90%. Р-ция со смесью проведена при 475°, со смесью Б при 490° и со смесью В при 500°. По мере уменьшения содержания ПУ, в исходной смеси выход АУ в расчете на исходный ПУ увеличивался, тогда как кол-во образовавшихся АУ уменьшалось. Такая зависимость выхода АУ от состава смеси объясняется авторами тем, что на хромовом катализаторе ПУ адсорбируются лучше, нежели АУ. При ароматизации смеси А кол-во образовавшихся непредельных углеводородов (НУ) и их выход от исходного C_6H_{14} уменьшались по мере увеличения содержания C_6H_6 в исходной смеси. По мнению авторов увеличение конц-ии C_6H_6 препятствует адсорбции C_6H_{14} на той части каталитической поверхности, на которой происходит р-ция дегидрогенизации C_6H_{14}. В случае ароматизации смесей Б и В кол-во образовавшихся НУ изменялось прямо пропорционально содержанию ПУ в смеси, тогда как выход НУ от исходных ПУ оставался постоянным. Считают, что в этом случае дегидрирующиеся ПУ адсорбируются на катализаторе пропорционально их конц-ии. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 3670. И. Л.

22387. Получение *п*-терфенила. Михайлов Б. М., Аронович П. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 945—946

Описано получение с хорошим выходом чистого *п*-терфенила (**I**) дегидрированием 1,4-дициклогексилбензола (**II**) (J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 645). 0,21 моля **II** и 1,27 *г-атом* Se нагревают 90—100 час. при 320—330° (т-ра бани) при перемешивании; **I** извлекают ки-

пящим C_6H_6, горячий р-р фильтруют, охлаждают, осадок промывают 20 *мл* C_6H_6, растворяют в 1,1 *л* кипящего C_6H_6 и очищают хроматографией на Al_2O_3, выход 65—66%, т. пл. 212—213°. П. А.

22388. Получение *цис*-2-хлорстильбена и его реакция с литием. Де-Тар, Чжу Юнь-вэнь (The preparation of *cis*-2-chlorostilbene and its reaction with lithium. DeTar DeLos F., Chu Yun-Wen), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4410—4411 (англ.)

Получен *цис*-2-хлорстильбен (**Ia**) конденсацией *o*-ClC_6H_4CHO (**II**) с $C_6H_5CH_2COOH$ (**III**) и последующим декарбоксилированием образовавшейся *транс*-α-фенил-2-хлоркоричной к-ты (**IV**). При последовательном действии на **Ia** Li и CO_2 с низким выходом получена стильбенкарбоновая-2 к-та (**V**), повидимому, *транс*-изомер, что подтверждается ИК-спектром. Смесь 0,5 моля **II**, 0,75 моля **III**, 0,5 *л* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 моля $(C_2H_5)_3N$ кипятят 1,5 часа, затем при 80° приливают 250 *мл* воды, нагревают до кипения, охлаждением р-ра выделяют 85 *г* **IV**, т. пл. 176—176,5° (из 75%-ной CH_3COOH). 30 *г* **IV** декарбоксилируют при постепенном внесении в смесь 100 *мл* хинолина и 3 *г* хромита Cu (т-ра не ниже 225—230°, 20 мин.), после подкисления р-ра и экстракции CH_2Cl_2 получают **Ia**, выход 80%, т. кип. 118—120°/1,5—2 *мм* (в атмосфере N_2), который содержит $<$ 1% *транс*-изомера (**Iб**) (определено по ИК-спектру). 1 *г* **Ia** в 10 *мл* нитробензола кипятят 20 мин. с J_2 и получают **Iб**, т. кип. 138—140°/2 *мм*, т. пл. 39—40° (из CH_3OH). 0,097 моля **Ia** в 50 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям (~20°, 3 часа) к 0,14 моля Li, перемешивают еще 30 мин., выливают на твердую CO_2 (50 *г*), из эфирного слоя 10%-ным KOH извлекают **V**, выход 1,3 *г*, т. пл. 158,5—160,5% (из 80%-ной CH_3COOH). Если р-цию проводят при кипячении и на 12 час. дольше, то выход **V** 10%. В обоих случаях нейтр. продукт р-ции наряду с **Ia** содержит немного *транс*-стильбена, т. пл. 123—124° (из сп.). Е. Ф.

22389. *м*-Алкилфенолы. Фадия, Шукла, Триведи (*m*-Alkylphenols. Fadia M. P., Shukla V. P., Trivedi J. J.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 111—116 (англ.)

Для изучения физ.-хим. и фармакологич. свойств описан синтез 3-*н*-алкилфенолов общей ф-лы 3-RC_6H_4OH (**I**). По известному методу (Jenkins, Richards, J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 703, 1618, 2896) конденсацией 3-метоксибензамида с *н*-алкилмагнийбромидами с выходом 60—70% получают *н*-алкил-(3-метоксифенил)-кетоны 3-$CH_3OC_6H_4COR'$ (**II**), которые деметилированием (2 часа нагревания с $AlCl_3$ в C_6H_6) превращают в *н*-алкил-(3-оксифенил)-кетоны, 3-HOC_6H_4COR' (**III**), выход 80%. **III** восстанавливают по видоизмененному методу Клемменсена (Brady, Day, J. Chem. Soc., 1934, **117**) и получают **I** (приведены **I**, R, т. кип. в °C/*мм*, n_D, в скобках т-ра, т. пл. в °C (из петр. эф.) эфира **I** и N-фталимидометилола; **II**, R', т. кип. в °C/*мм*, d_4 и n_D, в скобках т-ра, т. пл. в °C (из сп.) семикарбазона и 2,4-динитрофенилгидразона; соответствующий **III**, т. пл. в °C (из сп. и петр. эф.), т. пл. в °C (из сп.) семикарбазона и *n*-нитрофенилгидразона, т. пл. в °C (из воды) соответствующей к-ты 3-$R'COC_6H_4$-OCH_2COOH): **I**, C_5H_{11}, 135/10, 1,533 (35), 123; **II**, C_4H_9, 190/30, 1,012 (30), 1,5242 (31,5), 138, 147; **III**, 67, —, 111, 70; **I**, C_6H_{13}, 150/10, 1,5155 (31), 126; **II**, C_5H_{11}, 220/20, 0,9980 (29), 1,5189 (35), 108, 148; **III**, 63, 101, 158, 71; **I**, C_7H_{15}, 175/15, 1,517 (36), 131; **II**, C_6H_{13}, 235/20, 1,034 (28), 1,5171 (35), 121, 107; **III**, 62, 121, 143, 65; **I**, C_8H_{17}, 110/10, 1,5175 (35), 133; **II**, C_7H_{15}, 160/15, —, 1,4700 (31,5), 72, 90; **III**, 58, 94, 113, 69; **I**, C_9H_{19}, 155/25, 1,575 (39), 144; **II**, C_8H_{17}, 170/14, 0,9570 (29), 1,507 (37), 84, 90; **III**, 54, 112, 101, 60; **I**, $C_{13}H_{27}$, 160/15, 1,5302 (36), 124; **II**, $C_{12}H_{25}$, 210/25, —, 1,4405 (37), 59, 79; **III**, т. кип. 165°/25 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 100° (из сп.). Е. Ф.

22390. Ненасыщенные фенолы. II. Попытки синтеза *o*-винилфенола. Бейдер (Unsaturated phenols. II. Attempted syntheses of *o*-vinylphenol. Bader Alfred R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4155 (англ.)

Попытки повторить ранее опубликованный синтез *o*-винилфенола (**I**) из фенола и окиси этилена (Smith R. A., Niederl J. R., J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 806) оказались безуспешными. В полученном неочищ. продукте р-ции не обнаружено наличие ненасыщ. конъюгированных связей (УФ-спектр), при бромировании продукта р-ции и хроматографич. разделении бромфенолов ранее описанный тетрабромид не был выделен. Не удалось также получить **I** из винилацетата и фенола по описанному методу (Smith и др., J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 3390). Удобным методом получения **I** является декарбоксилирование 2-оксикоричной к-ты. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 3712. А. К.

22391. Об α-хлорзамещенном 1-фенокси-2-этоксиэтене. Баганц, Бринкман (Über α-Chloräther des 1-Phenoxy-2-äthoxyäthens. Baganz Horst, Brickmann Ernst), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 18, 427 (нем.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1954, 46283) действием Cl_2 на 2-этокси-1-феноксиэтен (—10°, в петр. эф. или без р-рителя) получен 1,2-дихлор-2-этокси-1-феноксиэтан (**I**), выход 75%, т. кип. 148°/13 *мм*, d_4^{25} 1,2176, n_D^{25} 1,5203. **I** действием сухого *трет*-C_4H_9OK в C_6H_6 при 0—10° или KOH в петр. эф. при 70—80° превращен в 2-хлор-2-этокси-1-феноксиэтен (**II**), выход 60%, т. кип. 96°/4 *мм*, d_4^{25} 1,1272 n_D^{25} 1,5258. Гидрированием **II** со скелетным Ni в спирте в присутствии эквивалентного кол-ва C_2H_5ONa получен 2-этокси-1-феноксиэтан. **II** при омылении 0,5 н. NaOH при 150° дает феноксиуксусную к-ту, фенол и спирт. Е. Ф.

22392. Замечание к перекрестной реакции Канниццаро. Мисра, Сривастава (Note on the crossed Cannizzaro reaction. Misra G. S., Srivastava S. B.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 3, 201—202 (англ.)

Изучено влияние характера и положения заместителей в ArCHO (**I**) на выход $ArCH_2OH$ (**II**), получаемых перекрестной р-цией Канниццаро из **I** и CH_2O (ср. Davidson, Bogert, J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 905). Смесь 10 *г* *o*-ClC_6H_4CHO, 3,6 *мл* CH_2O и 7,5 *мл* CH_3OH нагревают до 65°, охлаждают и немедленно прибавляют 4,5 *г* NaOH в 4,5 *мл* воды, нагревают при 70° 40 мин. и кипятят 20 мин., охлаждают и водой осаждают *o*-$ClC_6H_4CH_2OH$, выход 90%, т. пл. 70°; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 126°; если р-цию проводят с 25%-ным р-ром NaOH 2 часа, то выход 10%. Аналогично получены следующие **II** (приведены Ar, выход в % с 50%-ным и 25%-ным р-ром NaOH, т. кип./*мм* или т. пл. в °C, т. пл. в °C ДНБ): *м*-ClC_6H_4, 70, —, 104—106/13, 84; *n*-ClC_6H_4, 92, 14, т. пл. 71, 86; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 73, —, 140—145/20, 100; *м*-$CH_3OC_6H_4$, 79, —, 145—150/20, 93; *o*-$NO_2C_6H_4$, 50, 50, т. пл. 72, 94; *м*-$NO_2C_6H_4$, 50, 50, 165—170/13; 84, *n*-$NO_2C_6H_4$, 52, —, т. пл. 93, 90; *o*-$CH_3C_6H_4$, 66, —, 101—103/13, 85. *o*- и *n*-окси-, *n*-диметиламино- и *n*-ацетиламинобензальдегиды не восстанавливаются в описанных условиях. Е. Ф.

22393. Непосредственное фенилирование кетонов. Лик, Левин (The direct phenylation of ketones. Leake William W., Levine Robert), Chemistry and Industry, 1955, № 37, 1160—1161 (англ.)

Описана конденсация C_6H_5Br с Na-производными кетонов в присутствии $NaNH_2$ в жидком NH_3, в результате которой образуются фенилированные кетоны. 0,4 моля диэтилкетона прибавляют за 10 мин. при быстром размешивании к 0,4 моля $NaNH_2$ в 0,6—0,7 *л* безводн. жидкого NH_3, затем приливают 0,2 моля C_6H_5Br, за 10 мин. вносят суспензию 0,4 моля $NaNH_2$ в 450 *мл* жидкого NH_3, прекращают р-цию прибавлением 46,5 *г* NH_4Cl и получают 2-фенилпентанон-3, выход 62%, т. кип. 72,5°/2,5 *мм*, семикарбазон, т. пл. 135,4—136,4°, наряду с побочно образующимися анилином (8,6%) и дифениламином (5%). Аналогично получены из ацетона — фенилацетон, выход 34%, из ацетофенона — дезоксибензоин, выход 28%. Е. Ф.

22394. 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон. Метро (2,6-Di-*t*-butylbenzoquinone. Metro S. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2901—2902 (англ.)

В ходе исследования антиокислительных свойств 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола (I) в смазочных маслах (СМ) показано, что I окисляется в 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон (II). Через смесь 300 *мл* 0,4—0,8%-ного р-ра I в СМ и 60 *мл* воды в присутствии Cu-Fe-катализатора барботируют O_2 (3,5 *л/час*, 95°) в течение 2—3 дней, получено 100 *мг* II, т. пл. 65—66, $\lambda_{макс}$ 256 *мμ* (ε 15 400); ИК-спектр 6,0 μ (с.); монооксим, т. пл. 219—220° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 198—200°. Л. Н.

22395. Реакция Фриса. Часть III. Перегруппировка сложных эфиров триоксифенолов и механизм реакции Фриса. Десай, Мавани (The Fries reaction: Part III. The rearrangement of the esters of trihydric phenols and the mechanism of the Fries reaction. Desai R. D., Mavani C. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, **B12**, № 6, 236—239 (англ.)

Изучена перегруппировка по Фрису ацетатов пирогаллола, флороглюцина и оксигидрохинона. На основании полученных результатов принимается интрамолекулярный механизм перегруппировки Фриса, предложенный ранее (Rosenmund, Schnurr, Liebigs Ann. Chem., 1928, **460**, 56). 20 *г* триацетата пирогаллола и 35 *г* безводн. $AlCl_3$ нагревают при 160—170° 2 часа, охлажденный продукт разлагают HCl (к-той), отфильтровывают от смолы, фильтрат насыщают NaCl и экстрагируют эфиром галлоацетофенон, выход 60%, т. пл. 168° (из лигр.). Аналогично проводят р-цию 10 *г* трибензоата пирогаллола с 10 *г* $AlCl_3$, продукт обрабатывают лед. CH_3COOH, р-р разбавляют водой, полученные кристаллы обрабатывают петр. эф., нерастворившаяся часть — галлобензофенон (I), выход 15%, т. пл. 140° (из бзл.). Из р-ра выделяют монобензоат I, выход 10%, т. пл. 133° (из петр. эф.). 7,5 *г* триацетата флороглюцина (II) прибавляют к р-ру 12 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$, смесь выдерживают 4 часа при 27°, $C_6H_5NO_2$ отгоняют с паром и выделяют триацетилфлороглюцин (III), т. пл. 158—159° (из сп.). Маточный р-р насыщают NaCl и экстрагируют эфиром 0,5 *г* флорацетофенона (IV), т. пл. 218° (из сп.). К 5 *г* флороглюцина, 10 *г* $AlCl_3$ в 60 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляют 4,5 *г* CH_3COCl, через 24 часа при ~20° отделяют осадок, обрабатывают его 1 час кипящей HCl (к-той) (1 : 1) и получают 5,7-диокси-4-метилкумарин, выход 2 *г*, т. пл. 292° (из сп.), из фильтрата выделяют IV, выход 2 *г*, т. пл. 217—218°. 7,5 *г* II быстро растирают в ступке с 12 *г* $AlCl_3$ и смесь нагревают 2 часа при 160—170°, твердое в-во отделяют и обработкой спиртом выделяют нерастворимый III, выход 3 *г*, т. пл. 158—159° (из бзл.). Маточный р-р упаривают, обрабатывают горячим C_6H_6, в остатке — IV, выход 0,3 *г*, т. пл. 217° (из сп.); из р-ра в C_6H_6 выделяют диацетилфлороглюцин, выход 0,6 *г*, т. пл. 213° (из сп.). 4 *г* трибензоата флороглюцина нагревают 2 часа с 4 *г* $AlCl_3$ при 160—170° и получают флоробензофенон, выход 2 *г*, т. пл. 165° (из сп.) с примесью (0,05 *г*) дибензоилфлороглюцина. 5 *г* 1,2,4-триацетоксибензола (V) и 5 *г* $AlCl_3$ нагревают при 160—170° 2 часа и получают 3,5-диацетил-1,2,4-триоксибензол, выход 2,5 *г*, т. пл. 185° (из сп.). V с $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ при 27° образует 2,4,5-триоксиацетофенон, т. пл. 206—207° (из сп.). Из 5 *г* диацетата гидрохинона, 4 *г* резорцина и 10 *г* $AlCl_3$ в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ (48 час. при ~20°, 3 часа 160—170°), получают 2,5 *г* смеси 2,4-диацетилрезорцина и резацетофенона и 0,2 *г* хинацетофенона. Б. Б.

22396. Реакции ванилина и его производных. XXIII. Синтез 4,4'-диокси-3,3'-диметоксибензофенона. Перл (Reactions of vanillin and its derived compounds. XXIII. The synthesis of 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxybenzophenone. Pearl Irwin), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3635—3637 (англ.)

Для доказательства строения ваниллованилона, 4,4'-диокси-3,3'-диметоксибензофенона (I), полученного нагреванием ванилила, 4,4'-диокси-3,3'-диметоксибензила (II) со щелочью в присутствии CuO под давлением (см. РЖХим, 1955, 16506) или при подобной обработке лигносульфонатов, осуществлен синтез I из II с использованием бензиловой перегруппировки (БП). II при БП в результате деметилирования превращается в 3,3',4,4'-тетраоксибензофенон (III). Дибензиловый эфир II (IV) при БП дал 4,4'-дибензилокси-3,3'-диметоксибензиловую к-ту (V), при окислительном декарбоксилировании которой получен дибензиловый эфир I (VI); из диацетильного производного I (VII) омылением получен I, идентичный с продуктом, полученным из II и лигносульфонатов. При превращении IV в VI образуется также лактид $(3\text{-}R\text{-}4\text{-}R'C_6H_3)_2COCOC(—COO)(C_6H_3R'\text{-}4\text{-}R\text{-}3)_2$ (где $R=CH_3$, $R'=C_6H_5CH_2O$) (VIII) и лактон 2-окси-4,4'-дибензилокси-3,3'-диметоксидифенилуксусной к-ты (IX). При окислении хромовой к-той в CH_3COOH VIII дает VI, в этих же условиях из IX не образуется VI. При сильном перемешивании к смеси 100 *г* NaOH, 100 *г* KOH, 25 *г* Ag и 30 *мл* воды при 140° добавляют 14 *г* II; подняв т-ру до 220°, выдерживают 15 мин., охлаждают до 120°, обрабатывают водой подкисляют конц. HCl, из фильтрата при охлаждении выпадает III, т. пл. 230—231° (из воды, уголь); Метилированием III получают 3,3',4,4'-тетраметоксибензофенон (X), т. пл. 145—146° (из сп.). Кипячением 5 час. 0,2 моля II, 0,42 моля бензилхлорида и 0,4 моля 85%-ного KOH в 360 *мл* спирта получают 88 *г* IV, т. пл. 141—142° (из сп.). IV также получен р-цией *о*-бензилванилина с KCN. При кипячении IV с р-ром KOH в бутаноле образуется V, т. пл. 110—111° (из бзл.). При окислении V по описанному методу (Ford-Moore J. Chem. Soc., 1947, 952) получают VI, т. пл. 133—134° (из сп.), кроме того, из продуктов окисления выделен VIII, т. пл. 139—140° (из бзл.). Окислением VIII хромовой к-той в CH_3COOH получают VI и некоторое кол-во IX, т. пл. 229—230° (из CH_3COOH). При обработке IX $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $HClO_4$ образуется лактон 2-окси-4,4'-диацетокси-3,3'-диметоксидифенилуксусной к-ты (XI), т. пл. 234—235° (разл., из CH_3OH). При такой же обработке VI получают VII, т. пл. 148—149° (из сп., уголь). Обработкой VII 5%-ным спирт. р-ром NaOH получают I, т. пл. 155—156°. Приведены УФ-спектры I, III, V—XI. Сообщение XXII см. РЖХим, 1954, 16249. Е. С.

22397. Реакции ванилина и его производных. XXIV. Некоторые простые эфиры ванилина и ванилиновой кислоты. Перл (Reactions of vanillin and its derived compounds. XXIV. Some ethers of vanillin and vanillic acid. Pearl Irwin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 757—758 (англ.)

Получен ряд простых алкиловых эфиров ванилина

(I) и соответствующих алкиловых эфиров ванилиновой к-ты (II). К р-ру 0,2 *г-атома* K в 500 *мл* абс. спирта добавляют 0,2 моля ванилина, а затем 0,25 моля иодистого алкила и кипятят 7 час., получают I. Р-р 5 *г* I в 250 *мл* сухого ацетона кипятят с небольшим кол-вом $KMnO_4$ 30 мин., получают II, выход 100%. Синтезированы следующие I и II (приведены алкил, I, выход в %, т. кип. в °C / *мм* и т. пл. в °C, n_D^{25}, II, т. пл. в °C (из водн. CH_3OH)): *изо*-C_3H_7, I, 71, 122/0,3, —, 1,5561, II, 146—147 (из CH_3OH); *н*-C_3H_7, I, 84, —, 61—62, —, II, 183—184; *изо*-C_4H_9, I, 72, 130/0,3, —, 1,5459, II, 155—156; *втор*-C_4H_9, I, 87, 125/0,3, —, 1,5483, II, 99—100; *н*-C_5H_{11}, I, 79, 145/0,1, —, 1,5423, II, 132—133; *н*-C_6H_{11}, I, 100, 142—143/0,25, 42-43 (из петр. эф.), —, II, 118—119°; C_7H_{15}, I, 100, 155/0,5, 39—40 (из петр. эф.),—, II, 118—119; C_2H_5, II, 194—195 (из CH_3OH). Аналогично получены метиленбисванилиновый эфир, выход 55%, т. пл. 157—158° (из. сп. или CH_3OH) и метиленбисванилиновая к-та, т. пл. 269—270° (из CH_3OH или сп.). Е. С.

22398. Синтез моно- и дикарбоновых ω-арилалифатических кислот путем восстановительного обессеривания производных тиофена. С и (Synthèse de mono et de diacides ω-arylaliphatiques par réduction désulfurante des dérivés du thiophène. S y M i c h e l), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 1175—1179 (франц.)

Синтезированы труднодоступные карбоновые к-ты: ω-фенилгептановая (I), ω-фенилоктановая (II), ω-фенилнонановая (III), ω-(4'-карбоксифенил)-октановая (IV) и ω-(4-карбоксифенил)-нонановая (V) по схеме: конденсация по Фриделю — Крафтсу хлорангидридов фенилуксусной, β-фенилпропионовой или γ-фенилмасляной к-т с тиофеном в присутствии $SnCl_4$; превращение полученных кетонов (VIa, б, в) по Кижнеру в 2-β-фенилэтил-(VIIa), 2-γ-фенилпропил-(VIIб) или 2-δ-фенилбутил (VIIв)-тиофены; ацетилирование VII CH_3COCl в присутствии $SnCl_4$; окисление полученных 2-(β-фенилалкил)-5-ацетилтиофенов (VIIIa, б, в) NaOBr в 2-(β-фенилалкил)-тиофенкарбоновые-5 к-ты (IXa, б, в) и каталитич. десульфурирование IX в присутствии сплава Ni-Al в I, II или III. При применении для ацетилирования VIIб $AlCl_3$ вместо $SnCl_4$ наряду с соответствующими моноацетильными производными получены 5,4'-диацетил-2-γ фенилпропил-(Xб) и 5,4'-диацетил-2-δ-фенилбутил-(Xв)-тиофены, которые окислены аналогично VIII в 5,4'-дикарбокси-2-γ-фенилпропил-(XIa) или 5,4'-дикарбокси-2-δ-фенилбутил-(XIб)-тиофены, десульфурированные в IV и V. Строение IV и V подтверждено образованием терефталевой к-ты при их окислении $KMnO_4$.

$$n\text{-}R'C_6H_4-(CH_2)_x-R''-\overset{|\overline{\qquad\qquad\qquad\qquad}|}{C=CHCH=C(R''')S}$$

VI $R'=R'''=H$, $R''=CO$; VII $R'=R'''=H$, $R''=CH_2$; VIII $R'=H$, $R''=CH_2$, $R'''=COCH_3$; IX $R'=H$, $R''=CH_2$, $R'''=COOH$; X $R'=R'''=COCH_3$, $R''=CH_2$; XI $R'=R'''=COOH$, $R''=CH_2$; а $x=1$, б $x=2$, в $x=3$. К 0,25 моля VIIa в 0,5 *л* CS_2 приливают 0,2 моля CH_3COCl, затем (по каплям) 0,3 моля $SnCl_4$, оставляют на 1 час при 20° и получают VIIIa выход 78%, т. кип. 215—216°/14 *мм*, n_D^{21} 1,6037; семикарбазон, т. пл. 220—221° (из сп.). К р-ру NaOBr (из 35 *г* NaOH, 120 *мл* воды и 18 *мл* Br_2) добавляют 23 *г* VIIIa, размешивают 2 часа при нагревании и получают IXa, выход 68%, т. пл. 122° (из бзл.). К р-ру 10 *г* IXa в 1 *л* 10%-ного NaOH приливают несколько *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$, постепенно добавляют 100 *г* сплава Ni - Al нагревают 2 часа при 100°, р-р охлаждают, подкисляют конц. HCl и извлекают бензолом I, выход 75%, т. кип. 215—216°/25 *мм*, n_D^{22} 1,5156; хлорангидрид, т. кип. 178—179°; амид, т. пл. 90° (из CH_3OH). При восстановлении VIб (азин, т. пл. 173° (из ацетона) получают VIIб, т. кип. 288—289°, n_D^{19} 1,5798. 1 моль VIIб в CS_2 ацетилируют 2,5 моля CH_3COCl в присутствии 2 молей $AlCl_3$ и получают VIIIб, выход 54%, т. кип. 226—228°/16 *мм*, n_D^{18} 1,5955; семикарбазон, т. пл. 191° (из сп.) и Xб, выход 26%, т. кип. 292°/20 *мм*; дисемикарбазон, т. пл. 266—268° (из CH_3COOH). Далее получают IXб, т. пл. 73° (из бзл.), II, выход 82%, т. кип. 218°/22 *мм*; амид, т. пл. 93° (из CH_3OH). Аналогично получают VIв, выход 76%, т. кип. 212°/20 *мм*; семикарбазон, т. пл. 149° (из сп.); VIIв, т. кип. 189—191°, n_D^{22} 1,5678; VIIIв, выход 60%, т. кип. 240—241°, n_D^{23} 1,5879; семикарбазон, т. пл. 200—201° (из сп.); Xв, выход 26%, т. кип. 301—303°/23 *мм*, т. пл. 77° (из сп.); дисемикарбазон, т. пл. 229—230° (из CH_3COOH); IXв, выход 63%, т. пл. 116—117° (из водн. сп.); III, выход 85%, т. кип. 236—238°/28 *мм*; хлорангидрид, т. кип. 190—191°/20 *мм*, n_D^{26} 1,5211; амид, т. пл. 91—92° (из CH_3OH); XIб, выход 82%, т. пл. 242° (из водн. сп.); IV, выход 79%, т. пл. 166° (из водн. сп.); XIв, выход 74%, т. пл. 265° (из водн. сп.); V, выход 82%, т. пл. 179° (из водн. сп.). Д. В.

22399. Получение замещенных фенилпировиноградных кислот. Г о р н з д р а Т. Е., Б а р а н о в С. Н., Сб. реф. науч. работ теор. кафедры Львовск. мед. ин-та, 1954, (№ 1) 79—80

Получен ряд замещ. фенилпировиноградных к-т $ArCH_2COCOOH$, где Ar = C_6H_5, 2-HOC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 3-$NO_2C_6H_4$ или 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, гидролизом (10%-ный $Ba(OH)_2$ или NaOH) 5-арилиденоксазолидон-4-тиона-2 (I) (Укр. хим. ж., 1950). Оксазолидон-4-тион-2 синтезирован по описанному способу из KCN, KCNS и CH_2O и затем р-цией с соответствующим ArCHO переведен в I. И. Ц.

22400. Стимуляторы роста типа коричной кислоты. М а т е л л ь (Plant growth substances of the cinnamic acid type. M a t e l l M a g n u s), Acta chem. scand., 1955, 9, № 4, 707 (англ.)

По описанному ранее методу (Ann. Agr. Coll. Swed., 1953, 20, 205) получены следующие хлорзамещ. в ядре *транс*-коричные к-ты (приведены заместители в ядре, т. пл. в °C): 2-Cl, 209—210; 3-хлор, 163—164,5; 4-хлор, 248—250; 2,4-дихлор, 232—234; 3,4-дихлор, 218—219, а также соответствующие α-метилкоричные к-ты: 2-хлор, 108—109,5; 3-хлор, 105,5—107; 4-хлор, 166—167; 2,4-дихлор, 143—145,5; 3,4-дихлор, 150—152. Антиауксинные свойства *транс*-коричной к-ты повышаются при введении Cl в ароматич. ядро. А. Б.

22401. Конденсации ароматических соединений с двухосновными кислотами. А р ж а н ы х Л. С., Ц у к е р в а н и к И. П., Докл. АН УзССР, 1955, № 9, 3—6

Установлено, что двухосновные к-ты в присутствии $AlCl_3$ не конденсируются с ароматич. соединениями, что связано с неспособностью их образовывать в условиях р-ции ангидриды или хлорангидриды. При добавлении к реакционной смеси PCl_3 получены кетокислоты и дикетоны. Показано, что с увеличением расстояния между карбоксильными группами уменьшается необходимое кол-во PCl_3 и основным продуктом р-ции является дикетон. Смесь 12 *г* янтарной к-ты (I), 80 *мл* C_6H_6 и 13,7 *г* PCl_3 нагревают до выделения HCl, постепенно добавляют 33 *г* $AlCl_3$, нагревают 4 часа при 80°, обрабатывают водой, отгоняют C_6H_6 с паром, осадок кипятят с избытком р-ра соды, подкислением фильтрата получают бензоилпропионовую к-ту, выход 90%, т. пл. 129°. Смесь 3,7 *г* адипиновой к-ты, 5,0 *г* $AlCl_3$, 3,4 *г* PCl_3 и 40 *мл* C_6H_6 нагревают 2 часа при 80°, обрабатывают как описано выше, выделяют бензоилвалериановую к-ту, выход 23%, т. пл.

78°; семикарбазон, т. пл. 186°. Нерастворимый в соде остаток — дибензоилбутан, выход 30%, т. пл. 110° (из сп.); диоксим, т. пл. 232°. Аналогично из 1,74 *г* корковой к-ты, 2 *г* $AlCl_3$, 1,8 *г* PCl_3, 15 *мл* C_6H_6 (2 часа, 80°) получают дибензоилгексан, выход 85%, т. пл. 84°; диоксим, т. пл. 192°. 5,05 *г* себациновой к-ты, 5 *г* $AlCl_3$, 1,7 *г* PCl_3 и 50 *мл* C_6H_6 (1 час, 80°) дают бензоилпеларгоновую к-ту, выход 23%, т. пл. 86° и дибензоилоктан, выход 53%, т. пл. 88°; диоксим, т. пл. 120°. Взаимодействием 2,16 *г* нонадикарбоновой-1,9 к-ты, 2 *г* $AlCl_3$ 0,5 *г* PCl_3, 15 *мл* C_6H_6 (2 часа, 80°) получают бензоилкаприновую к-ту, выход 27%, т. пл. 40°, и 1,5 *г* дибензоилнонана, т. пл. 73°; а из 2,4 *г* декандикарбоновой-1,10 к-ты, 2 *г* $AlCl_3$, 1,8 *г* PCl_3, 15 *мл* C_6H_6 получают дибензоилдекан, выход 92%, т. пл. 92°. Реакционную смесь 5,9 *г* **I**, 8,5 *г* $AlCl_3$ (добавляют порциями), 9 *г* PCl_3, 54 *мл* C_6H_5Cl (2 часа, 50°) обрабатывают водой, получают *n*-хлорбензоилпропионовую к-ту, выход 40%, т. пл. 128°. 19 *г* фенола и 40 *г* $AlCl_3$ добавляют порциями 3 часа к смеси 23,6 *г* **I**, 80 *мл* тетрахлорэтана (**II**) и 27,4 *г* PCl_3. Реакционную массу нагревают при 120° 1 час, разлагают водой, фенол и **II** отгоняют с паром, получают оксибензоилпропионовую к-ту, выход 52%, т. пл. 144°. Из 11,8 *г* **I**, 19,8 *г* $AlCl_3$, 18 *г* PCl_3, 11 *г* анизола и 80 *мл* **II** получена 4-анизоилпропионовая к-та, выход 86%, т. пл. 144°; семикарбазон, т. пл. 146°. А. К.

22402. Ацилирование этилового эфира *n*-оксибензойной кислоты по Фриделю — Крафтсу. Ф а д и я, Ш у к л а, Т р и в е д и (Fiedel and Craft's acylation of ethyl *p*-hydroxybenzoate. F a d i a M. P., S h u k l a V. P., T r i v e d i J. J.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 117—119 (англ.)

Описан метод получения 3-ацил-4-оксибензойных к-т (**I**) р-цией Фриделя — Крафтса из этилового эфира *n*-оксибензойной к-ты (**II**) и хлористых ацилов (**III**). К 0,1 моля **II** и 0,1 моля **III** в 150 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ добавляют малыми порциями 28 *г* $AlCl_3$, нагревают 3—4 часа при 120°, разлагают смесью HCl (к-ты) и льда, р-ритель отгоняют с паром, остаток обрабатывают горячим р-ром Na_2CO_3 (в присутствии угля) и из фильтрата HCl (к-той) осаждают **I**, выход 70—80% [приведены ацил, т. пл. в °С **I** (из сп.), семикарбазона (из сп.), оксима, 4-ацетильного производного (из разб. CH_3COOH), 4-метилового эфира (из сп.), физ. константы этилового эфира **I**]: CH_3CO, 241, 290, 255, —, —, —; C_2H_5CO, 220, 298, 212, 160, 194, т. пл. 65° (из водн. сп.); C_3H_7CO, 202, 292, 199, 113, 185. т. кип. 180°/35 *мм*, n_D^{34} 1,5268; C_4H_9CO, 184, 292, 183, 101, 154, т. кип. 190°/30 *мм*, n_D^{34} 1,5220, d_4^{28} 1,1080; $C_5H_{11}CO$, 188, 290, 218, 100, 160, т. кип. 200°/20 *мм*, $n_D^{35,5}$ 1,5280; $C_6H_{13}CO$, 183, 224, 171, 101, 163, т. кип. 210°/22 *мм* $n_D^{35,5}$ 1,5115; C_6H_5CO, 265, 300, —, —, —, т. пл. 104° (из сп.) Е. Ф.

22403. О получении N-винилфталимида. С о к о л о в а Т. А. Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 10, 1142—1144

Получен N-винилфталимид (**I**) по схеме: фталевый ангидрид (**II**) → фталимид (**III**) → фталимид калия (**IV**) → β-бромэтилфталимид (**V**) → β-оксиэтилфталимид (**VI**) → β-ацетоксиэтилфталимид (**VII**) → **I**. 7,4 *г* технич. **II** смешивают с 75 *г* CH_3COONH_4, нагревают 4 часа при 150°, плав выливают в 200 *мл* воды и получают **III**, выход 90%, т. пл. 232°. **IV** получают известным методом (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1949, сб. 1, 448). 72,6 *г* **IV** и 220 *г* дибромэтана (**VIII**) нагревают при 180—190° 12 час., избыток **VIII** отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают водой и получают **V**, выход 72%, т. пл. 78°. 42,5 *г* **V** при 25° постепенно добавляют к 45 *мл* 8 н. р-ра KOH, оставляют на 16 час., подкисляют HCl, выпаривают досуха, остаток сплавляют в течение 2 час. при 150°, плав обрабатывают водой, фильтруют, осадок кипятят с 250 *мл* воды и получают 1,72 *г* дифталимидоэтана. Из фильтратов выделяют **VI**, выход 72%, т. пл. 125—127°. 38,2 *г* **VI** нагревают с 40,4 *г* $(CH_3CO)_2O$ 2 часа, выливают в воду и получают **VII**, выход 95%, т. пл. 89—90°. 30,39 *г* **VII** растворяют в 40 *мл* лед. CH_3COOH при 40° и 3,5 часа по каплям пропускают через нагретую до 560—575° кварцевую трубку, наполненную кусками фарфора; от конденсата в вакууме отгоняют избыток CH_3COOH, остаток обрабатывают водой и получают **I**, выход 25 *г*, т. пл. 73—77°. Получить **I** дегидратацией **VI** над P_2O_5 и перегонкой **VI** не удалось. Л. Л.

22404. Некоторые экспериментальные уточнения конденсации этилового эфира фенилпропиоловой кислоты с кетонами. Т р а в е р с о (Alcune precisazioni sperimentali sulla condensazione fra fenilpropiolato di etile e chetoni. T r a v e r s o G.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, **13**, № 2, 53—55 (итал.)

Осуществлена конденсация этилового эфира фенилпропиоловой к-ты (**I**) в присутствии CH_3ONa (**II**) с дезоксибензоином (**III**), фенилацетоном (**IV**), дибензилкетоном (**V**), бензоилуксусным и ацетоуксусным эфирами с образованием соответствующих α-пиронов (Ruhemann, J. Chem. Soc., 1908, **93**, 431). Конденсацию **I** с *n*-метилацетофеноном, α-нафтилметилкетоном, пропиофеноном, метилэтилкетоном и диэтилкетоном не удалось провести в присутствии **II** или C_2H_5ONa. К охлажд. до 0° смеси 5 *г* **III** в 50 *мл* абс. эфира и 1,4 *г* **II** медленно прибавляют эфирный р-р 4,5 *г* **I**, через несколько часов разбавляют водой и получают 4,5,6-трифенил-α-пирон (**VI**), выход 6,5 *г*, т. пл. 245—246° (из CH_3COOH). При щел. гидролизе **VI** получают бензойную и β-бензилкоричную (**VII**) к-ты. Аналогично из 2,5 *г* **IV**, 1,3 *г* **II** и 3,5 *г* **I** получают 3,5 *г* 4,5-дифенил-6-метил-α-пирона (**VIII**), т. пл. 135° (из CH_3OH), который при кипячении с 10%-ным метанольным р-ром KOH в течение 4 час. дает **VII**. При стоянии (12 час.) на холоду смеси 4 *г* **V**, 1,5 *г* **II** и 3,5 *г* **I** и последующем подкислении образуются 5,5 *г* 4,5-дифенил-6-бензил-α-пирона, т. пл. 207—208° (из сп.), который устойчив по отношению к р-ру KOH в CH_3OH. **VI** и **VIII** не растворяются в холодных щелочах и не образуют с P_2S_5 производных α-тиопирона. Ф. В.

22405. Синтезы некоторых простых производных *o*-карбамидофеноксиуксусной кислоты. К л о з а (Synthese einiger einfacher Derivate des Salicylamid-*o*-essigsäure. K l o s a J o s e f), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 8—9, 389—392 (нем.)

В связи с терапевтич. свойствами *o*-$HOC_6H_4CONH_2$ (**I**) исходя из *o*-$NH_2COC_6H_4OCH_2COOH$ (**II**), получен ряд эфиров *o*-$NH_2COC_6H_4OCH_2COOR$ (**III**) и из них *o*-$NH_2COC_6H_4OCH_2CONH_2NH_2$ (**IV**). Взаимодействием **III** с альдегидами и кетонами при нагревании синтезированы *o*-$NH_2COC_6H_4OCH_2CONHN = CRR'$ (**V**). *o*-$NH_2COC_6H_4OCH_2CONRR'$ (**VI**) не удалось получить р-цией **III** с аминами; **VI** синтезированы действием аминов на *o*-$NH_2COC_6H_4OCH_2CON_3$ (**VII**). Амиды **VI** по обезболивающему и антиревматич. действиям превосходят **I** и, кроме того, обладают антивоспалительным действием. К р-ру 10 *г* **I** в 100 *мл* 15%-ного NaOH прибавляют 13 *г* $ClCH_2COOH$, нагревают 8—10 час., после разбавления водой и подкисления отделяют **II**, выход 8 *г*, т. пл. 206—208° (из воды). 3 *г* **II**, 25 *мл* соответствующего спирта и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 3—5 час., упаривают и разбавляют водой, **III** кристаллизуют из CH_3OH или C_2H_5OH, выход 80—90%. Получены следующие **III** (указаны R и т. пл. в °С): CH_3, 158—160; C_2H_5, 142—144; C_3H_7, 116—118; *изо*-C_3H_7, 140—142; C_4H_9, 120 (разл.);

изо-C_4H_9, 133 (разл.). К р-ру 8 *г* **III** ($R=CH_3$) в 30 *мл* CH_3OH прибавляют 15 *мл* ~50%-ного NH_2NH_2, смесь нагревают 4 часа и отделяют **IV**, выход 7 *г*, т. пл. 209—211° (из воды). К р-ру 1 *г* **IV** в 10 *мл* 2 н. HCl прибавляют постепенно р-р 1,3 *г* $NaNO_2$ в 6 *мл* воды, отделяют **VII**, т. пл. 122—125° (разл.). Из **IV** получены следующие **V** (указаны R, R′, т. пл. в °C): H, C_6H_5, 210—212; H, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 215—217; H, $C_6H_5CH=CH$, 190; H, *o*-HOC_6H_4, 222; H, *n*-HOC_6H_4, 278; H, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 233—235; H, *n*-HO-*м*-$CH_3OC_6H_3$, 230; H, $CH_3CH=CH$, 183—185; H, антипиринил, 243—245; H, $OCH=CHCH=C$, 211—213; H, 2-пиридинил, 173—172 (?), H, 3-пиридинил, 199—201; H, 4-пиридинил, 244—246 (разл.); H, 6-метил-2-пиридинил, 216—218; H, 2-хинолинил, 238—240; CH_3, CH_3, 243; циклогексилиден (R + R′), 222; CH_3, C_6H_5, 266; $ClCH_2$, антипиринил, 155—157 (разл.). Смесь 1 *г* **VII** и расчетного кол-ва амина, в том числе NH_3, в 8 *мл* спирта встряхивают 20 мин., отделяют **VI**, выход ~80%. Получены следующие **VI** (указаны R, R′ т. пл. в °C): H, H, 213—215; C_2H_5, C_2H_5, 143—145; H, CH_3, 178—180; CH_3, CH_3, 181—186; H, C_4H_9, 144—146; C_4H_9, C_4H_9, 131—133; H, $C_6H_5CH_2$, 162—164. Я. К.

22406. Алкаминовые эфиры β-(4-оксифенил)-α-фенилпропионовой кислоты. Федосова В. М., Магидсон О. Ю., Ж. общ. химии, 1954, 24, № 4, 692—697

С целью изыскания в-в спазмолитич. действия синтезирован ряд алкаминовых эфиров β-(4-оксифенил)-α-фенилпропионовой к-ты $4\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(C_6H_5)COO(CH_2)_nNR_2$ (**I**). Исходная β-(4-оксифенил)-α-фенилпропионовая к-та (**II**) получена из β-(4-метоксифенил) α-фенилакриловой к-ты (**III**) по варианту, при котором процессы гидрирования и деметилирования в щел. среде объединены. В-ва **I** получены действием $R_2N(CH_2)_nOH$ (**IV**) на этиловый эфир **II** или хлорангидрид **II**, не выделенный в чистом виде. При действии $(CH_3CO)_2O$ (**V**) на **II** образуется β-(4-ацетоксифенил)-α-фенилпропионовая к-та (**VI**), которая дает чистый хлорангидрид, реагирующий с **IV**. В смесь 300 *г* **III**, 1,5 *л* воды, 60 *г* NaOH и 30 *г* скелетного Ni в автоклаве пропускают H_2 до 60 *ат*, нагревают 4 часа при 90—100°, по охлаждении отфильтровывают катализатор, добавляют 420 *г* NaOH, снова нагревают в автоклаве 15—16 час. при 220°, выход **II** 94,4%, т. пл. 176—177°. Из 6 *г* **II**, 12 *мл* абс. спирта и 3 *мл* конц. H_2SO_4 получен этиловый эфир **II**, выход 96%, т. пл. 77—78° (из сп.). Смесь 40 *г* **II**, 50 *г* **V**, 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 7 час., выделена **VI**, выход 74,5%, т. пл. 143—145° (из 80%-ной CH_3COOH). Нагревают 10 *г* **VI** и 8,2 *г* $SOCl_2$ при 55—60° 3 часа, получен хлорангидрид **VI**, выход 90%, т. пл. 91—93° (разл., из бзл.). К сухой Na-соли **II** (из 10 *г* **II**) прибавляют 10 *г* $SOCl_2$, смесь нагревают 1 час при 50°, к сухому остатку добавляют 25 *мл* 23%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH, через 2 дня выделяют амид **II**, т. пл. 180—182° (из воды). К р-ру 5 *г* этилового эфира **II** в 10 *г* диметиламиноэтанола (**VII**) прибавляют р-р 0,4 *г* Na в 20 *г* **VII**, смесь нагревают 30 мин. при 140°, отгоняют избыток **VII**, прибавляют разб. HCl, экстрагируют эфиром, водн. слой нейтрализуют, экстрагируют эфиром, получено 1,5 *г* **I** ($R=CH_3$, $n=2$), т. пл. 115—116° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 150—152° (разл.); бромгидрат, т. пл. 164—166° (разл.). Аналогично получены: хлоргидрат **I** ($R=CH_3$, $n=3$), т. пл. 140—141° (разл.; из этилацетата); бромгидрат **I** ($R=C_2H_5$, $n=3$), т. пл. 134° (разл.; из этилацетата). Смесь хлорангидрида **II** (из 10 *г* **II**, превращенной в K-соль) и 20 *г* диэтиламиноэтанола (**VIII**) с прибавлением C_6H_6 нагревают 4 часа, отгоняют C_6H_6 и избыток **VIII**, разбавляют водой, нейтрализуют, экстрагируют эфиром, к эфирной вытяжке прибавляют спирт. HCl, получено 4 *г* хлоргидрата **I** ($R=C_2H_5$, $n=2$), т. пл. 127—129° (разл.; из ацетона); бромгидрат, т. пл. 139—141° (разл.); свободное основание, т. пл. 65—66°. Из 9,7 *г* хлорангидрида **VI** и 4 *г* **VIII** в 25 *мл* толуола получено 8,5 *г* 2-N,N-диэтиламиноэтилового эфира β-(4-ацетоксифенил)-α-фенилпропионовой к-ты; бромгидрат, т. пл. 134—135° (разл.; из этилацетата); хлоргидрат, т. пл. 127° (разл.; из этилацетата). Я. К.

22407. ω-(*n*-Амино-N-этиланилино)-замещенные жирные кислоты. Раш (ω-(*p*-Amino-N-ethylanilino)-alkanoic acids as photographic developers. Raasch Maynard S.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 12, 2956—2958 (англ.)

Получен ряд *n*-$NH_2C_6H_4N(C_2H_5)(CH_2)_nCOOH$ (**I**) с *n*-3,4,5,7 и 10. Активность **I** в качестве фотопроявителей возрастает при увеличении *n* до 5 и затем снова падает. **I** получены по схеме: $C_6H_5NHC_2H_5$ (**II**) + $X(CH_2)_nCOOCH_3$ (X = галоид) $\longrightarrow$ $C_6H_5N(C_2H_5)(CH_2)_nCOOCH_3$ $\longrightarrow$ $C_6H_5N\cdot(C_2H_5)(CH_2)_nCOONa$ (**III**—к-та) + *n*-$NO_2C_6H_4N_2X$ (**IV**) $\rightarrow$ *n*-$NO_2C_6H_4N_2C_6H_4N(C_2H_5)(CH_2)_nCOOH$ (**V**) $\rightarrow$ **I**. 0,215 моля $JCH_2CH_2CH_2COOCH_3$ и 0,43 моля **II** нагревают 16 час., омыляют р-ром 9 *г* NaOH, прибавляют 25 *мл* CH_3COOH и р-р **IV** (из 20 *г* *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$), получено 48 *г* Na-соли **V**, *n*-3, т. пл. 185—188° (безв.), и из нее после гидрирования во вращающемся автоклаве с 2 *г* Pd/C (2 часа, 70°) — **I**, *n*-3, т. пл. 101—103° (из сп.-бзл.) Аналогично получены (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C): **III**, *n*-4, 50, — (масло); **V**, $n=4$, 32, 192—193 (из диоксана); **I**, $n=4$, 83, 105—110 (из сп.-бзл.); **V**, $n=5$, 96, 136—137 (из сп.); Na-соль **I**, $n=5$, —, —; **V**, $n=5$, 83, 130 (из сп.); Na-соль **I**, $n=5$, —, —; **V**, $n=10$, 87, 130—131 (из CH_3OH); сульфат **I**, $n=10$, 90, 147—149 (из сп.). Исходный для синтеза **I**, *n*-10 ω-бромундекановая к-та, получен пропусканием HBr (газа) в ундециленовую к-ту (1,5 часа, 35°) в присутствии α, α′-азо*бис*-(α, γ-диметил-γ-метоксивалеронитрила), выход 64%, т. пл. 49—50°. Приведены спектры поглощения **V** (ε 8600), указывающие на отсутствие в них хиноидной структуры. Я. К.

22408. Пиролиз арилгликолевых кислот. III. Структура соединения Лангенбеков. Уассерман, Аккерман, Уотиз, Лю Дянь-чжуань (Pyrolysis of aryl glycolic acids. III. The structure of Langenleck's compounds. Wasserman Harry H., Ackerman Hervey W., Wotiz Herbert H., Liu Tien-Chuan), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 973—979 (англ.)

Соединение Лангенбеков (Langenbeck W., Langenbeck H., Ber., 1928, **61B**, 938), получающееся при пиролизе бензиловой к-ты (**I**), имеет хинодиметановую структуру и является лактоном 1-карбоксибензилиден-2-окси-4-бензгидрилиденциклогексадиена-2,5 (**II**), что подтверждено рядом данных. При окислении 1 моля **II** нейтр. или щел. р-ром $KMnO_4$ или же CrO_3 образуется 1 моль бензофенона (**III**) и 1 моль C_6H_5COOH. При окислении дипиперидинового производного **II** (Schönberg, Sina, J. Chem. Soc., 1947, **175**) HJO_4 образуется с небольшим выходом 2-окси-4-дифенилоксиметилбензофенон (**IV**). При гидрировании **II** образуется смесь двух лактонов: 3-фенил-6-бензгидрилизокумаранона (**V**) и 3,3-*бис*-(3-фенил-6-бензгидрилизокумаранона) (**VI**). Структура **V** и **VI** подтверждена ИК-спектрами. **VI** обладает термохромными свойствами

(светлоголубое окрашивание в горячем толуоле, бесцветные р-ры в холодном толуоле), характерные для бислактонов подобного типа; V при окислении превращается в VI, при нагревании с водн. р-рами оснований дает 2-окси-4-бензгидрилдифенилуксусную к-ту (VII). Подтверждением структуры II является его получение при р-ции $(C_6H_5)_2CCl_2$ (VIII) с Na-солью 3-фенилизокумаранона (IX-кетон). Положение дифенилметиленового остатка установлено на основании неудачи опыта конденсации VIII с лактоном *о*-окси-*п*, *п*-диметоксидифенилуксусной к-ты, в котором параположение блокировано. IV синтезирован следующим путем: метиловый эфир 3-окси-4-формилбензойной к-ты (X) при р-ции с избытком C_6H_5MgBr превращен в 2-окси-4-дифенилоксиметилбензгидрол (XI), который при окислении по Оппенауеру дал IV. Образование II при пиролизе I происходит, вероятно, при конденсации продуктов распада I, одним из которых может быть IX, выделенный в небольшом кол-ве при медленном распаде I. Происхождение дифенилметиленового остатка остается неясным, однако он, повидимому, не образуется из III, так как при конденсации III и IX в условиях пиролиза I не получен II. Смесь 25 *г* I и 0,4 *г* Na_2CO_3 быстро нагревали (~1 мин.), после охлаждения кипятили со 100 *мл* CCl_4, фильтрат разбавляли 2 объемами спирта и оставляли при охлаждении на 12 час., получено 2,5 *г* II, т. пл. 165—166° (из этилацетата). 10 *г* II, 6,8 *г* красного P, 2,7 *г* J_2, 100 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* воды кипятили 4 часа, получен V, выход 85%, т. пл. 134,5—136,5° (из сп.), ИК-спектр (хлф.): 5,51, 9,47 μ. 0,426 *г* II в 50 *мл* этилацетата гидрировали с 40 *мг* Pd, фильтрат разбавляли 50%-ным спиртом, получено 0,344 *г* V и после упаривания маточного р-ра 9 *мг* VI, т. пл. 214—218° (разл.; из этилацетата), ИК-спектр (хлф.) 5,55, 9,37 μ, УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 245 *m*μ. Смесь 0,5 *г* II и 10 *мл* HJ (*d* 1,5) кипятили 4 часа, получено 0,35 *г* V. К р-ру 1 *г* V в 100 *мл* CH_3COOH прибавили 0,19 *г* CrO_3 в 100 *мл* воды при ~20°, через несколько недель выделено 0,3 *г* VI. Смесь 2 *г* IX и 0,24 *г* Na кипятили 1 час в C_6H_6, через ~12 час. отфильтровали оставшийся Na, прибавили р-р 1,13 *г* VIII в 15 *мл* C_6H_6, кипятили 2 часа, осадок отфильтровывали, растворяли в C_6H_6, выход II 32%, по свойствам и ИК-спектру совпадает с в-вом Лангенбеков. Р-р 5 *г* II в 80 *мл* пиперидина оставляли стоять 3 дня при ~20°, избыток пиперидина удаляли в вакууме, остаток растирали с 20 *мл* лигроина, получено дипиперидиновое производное II (XII), т. пл. 208° (разл.). Смесь 3,7 *г* XII в 100 *мл* диоксана и 1,8 *г* HJO_4 в 100 *мл* воды оставляли на холоде 7 дней, получено 50 *мг* IV, т. пл. 132—133° (из *н*-гептана). Смесь 0,8 *г* 3-окси-4-формилбензойной к-ты, 100 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятили 12 час., получен X, выход 30%, т. пл. 135—135,5° (из сп.). К р-ру C_6H_5MgBr (из 5,7 *г* C_6H_5Br и 0,882 *г* Mg) в 30 *мл* эфира прибавляли р-р 1,08 *г* X в 50 *мл* эфира, кипятили 30 мин. и оставляли на ~12 час., полученное масло очищали хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием смесью эфир-петр. эфир (1 : 1). Получен XI, выход 25%, т. пл. 68—70° (из *н*-гептана), идентичен с продуктом, полученным восстановлением IV при помощи $LiAlH_4$. Р-р 0,159 *г* XI в 35 *мл* ацетона и 50 *мл* C_6H_6 и 0,5 *г* Al (*изо*-$OC_3H_7)_3$ кипятили 22 часа и оставляли при ~20° на ~12 час., получено 90 *мг* IV. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 14473. Л. З.

22409. Халконы. Часть III. Получение халконов из 2-окси-4-метокси-5-нитроацетофенона (5-нитропеанола), их бромирование и изучение реакционной способности дибромидов. Кулкарни, Джадхав (Chalkones. Part III. Preparation of chalkones from 2-hydroxy-4-methoxy-5-nitro-acetophenone (5-nitropeanol), their bromination and study of the reactivity of chalkone dibromides. Kulkarni V. G., Jadhav G. V.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 97—101 (англ.)

По известному методу (Sorge, Ber., 1902, 35, 1069) синтезированы халконы общей ф-лы 2-HO-4-CH_3O-5-$NO_2C_6H_2COCH=CHAr$(I) конденсацией 2-окси-4-метокси-5-нитроацетофенона с ArCHO (II). При действии на I Br_2 в CH_3COOH бром присоединяется по месту двойной связи с образованием дибромида I (III). В случае I, полученного из *о*-HOC_6H_4CHO (IV) бром входит также в ядро альдегидной части I (АЧ). Бромирование жидким Br_2 приводит к присоединению и к замещению в ядре АЧ у всех I, за исключением полученного из C_6H_5CHO. III с KJ в ацетоне (кипячение 4 часа) образуют исходные I; с 10%-ным KOH (кипячение 10 мин.), спирт. р-ром C_2H_5ONa (кипячение 4 часа), водно-спирт. р-ром буры или с $C_6H_5N(CH_3)_2$ в спирте — соответствующие замещ. α-арилиденкумараноны (V); с спирт. р-ром KCN (кипячение 45 мин.) — замещ. флавоны $\overline{C=CHC(NO_2)=C(OCH_3)CH=C}-O-C(Ar)=CHCO$ (VI), а с пиридином (кипячение 5 мин.) — α-бром-I (VII). Из этого следует, что направление превращения дибромидов типа III зависит от характера заместителей в ядре кетонной части; III с незамещ. обеими OH-группами по иному реагируют с пиридином и KCN (РЖХим, 1956, 16011). Получены следующие I, III, V, VI и VII (приведены исходный II, т. пл. в°C (из CH_3COOH или сп.) I и соответствующих III, V, VI и VII): C_6H_5CHO, 179—180, 220, 229—230, 180, 252—253; IV, 230, 130, 214—215, 229—230, 219—220; 2-окси-3,5-дибромбензальдегид, 250, 150, 195—196, 214—215, 209—210; *о*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 164—165, 110—111, 149—150, 164—165, 215—216; 5-Br-2-$CH_3OC_6H_3CHO$, 187—188, 116—117, 167—168, 202—203, 182—183; *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 160—161, 84—85, 250—251, 254—265, 256—257; 3-Br-4-$CH_3OC_6H_3CHO$, 184—185, 178—179, 179—180, >310, 116—117; ванилин, 162—163, 110—111, 209—210, 199—200, 260—261; 5-бромванилин, 206—207, 116—117, 195—196, >300, 199—200. Часть II см. РЖХим, 1955, 40103. Е. Ф.

22410. Халконы. Часть IV. Бромирование 2-окси-4-бензилокси-5-нитрохалкона. Атчабба, Триведи, Джадхав (Chalkones. Part IV. Bromination of 2-hydroxy-4-benzyloxy-5-nitrochalkone. Atchabba Fatima A., Trivedi P. L., Jadhav G. V.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 206—208 (англ.)

С целью изучения влияния замещения H-атома в 4-OH-группе 2,4-диокси-5-нитрохалкона объемистыми радикалами (типа $C_6H_5CH_2$) на его реакционную способность изучено бромирование 2-окси-4-бензилокси-5-нитрохалкона (I) р-ром одного или более молей Br_2 в $CHCl_3$ (метод А) и жидким Br_2 (метод Б). Найдено, что бромирование I по методу А приводит к 2-окси-4-бензилокси-5-нитрофенил-α,β-дибром-β-фенилэтилкетону (II), а по методу Б — сопровождается дибензилированием и приводит к 2,4-диокси-3-бром-5-нитрофенил-α, β-дибром-β-фенилэтилкетону (III), идентифицированному встречным синтезом. Строение II подтверждается образованием I при взаимодействии II с KJ. При действии на II пиридина, KOH, KCN, буры, Na_2CO_3 или $C_6H_5N(CH_3)_2$ получен 7-бензилокси-6-нитрофлавон (IV), строение которого доказано дебензилированием в известный 7-окси-6-нитрофлавон (V); строение V подтверждено нитрованием до 7-окси-6,8-динитрофлавона, идентифицированного встречным синтезом. Смесь 5 *г* 2-окси-4-бензилокси-5-нитроацетофенона, 4 *мл* C_6H_5CHO, 20 *мл* спирта и р-ра 50 *г* KOH в 50 *мл* воды оставляют при ~20° на 7 дней, периоди-

чески встряхивая (или на 1 день, постоянно встряхивая), разбавляют, подкисляют HCl (к-той), получают I, т. пл. 204° (из CH_3COOH). К р-ру 1 *г* I в 40 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 3,3 *мл* 40%-ного р-ра Br_2 в $CHCl_3$, нагревают 3 часа на водяной бане, отгоняют $CHCl_3$, получают II, т. пл. 204° (из CH_3COOH). 1 *г* II кипятят с 5 *мл* пиридина (или с 40 *мл* 10%-ного KOH, 2 часа; 1 *г* KCN в 20 *мл* спирта и 5 *мл* воды, 45 мин.; 10 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 30 *мл* спирта,4 часа; 3 *г* буры в 15 *мл* воды в присутствии 30 *мл* спирта, 4 часа; 20 *мл* 10%-ного Na_2CO_3, 1 час) и после обычной обработки получают IV, т. пл. 265° (из CH_3COOH). 50 *мл* 30%-ного р-ра HBr прибавляют к 1 *г* IV, кипятят 1 час, прибавляют еще 50 *мл* р-ра HBr, кипятят еще 1 час, выливают в воду и получают V, т. пл. 230—232° (из CH_3COOH). Смесь 1 *г* I и 2 *мл* Br_2 оставляют на ~16 час. при ~20°, выливают в воду и получают III, т. пл. 225° (из CH_3COOH). В. З.

22411. Изучение халконов. Часть V. Получение халконов из 2-окси-4-метокси-5-нитроацетофенона (5-нитропеанола), их бромирование и изучение реакционной способности дибромидов. Кулкарни, Джадхав (Studies in chalkones: Part V: Preparation of chalkones from 2-hydroxy-4-methoxy-5-nitro-acetophenone (5-nitro-peanol), their bromination and study of the reactivity of the chalkone dibromides. Kulkarni V. G., Jadhav G. V.) J. Univ. Bombay, 1955, **23**, № 5, A14—A17 (англ.)

Конденсацией 5-нитропеанола с ArCHO (I) (7 дней, ~20°) синтезированы халконы: 2-окси-4-метокси-5-нитрофенил-3',4'-диоксиметиленстирилкетон (IIа) и 2-окси-4-метокси-5-нитрофенил-3',4'-диметоксистирилкетон (IIб), которые превращены (см. часть III, реф. 22409) в соответствующие α, β-дибромиды (III), а последние в кумараноны (IV), флавоны (V) и α-бромхалконы (VI) (приведены исходный I, т. пл. в °С (из CH_3COOH) II и соответствующих III—VI): пиперонал, 254—255, 200—201, 209—210, 216—217, 266—267; $3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3CHO$, 169—170, 110—111 (из сп.), 275—276, 161—162, 196—197. Е. Ф.

22412. Исследования в ряду бензила. III. Амиды *п*-нитро- и *п*-аминосалициловой кислот. Мурё, Шовен, Сабурен (Recherches dans la série du benzile. III. Dérivés amidés des acides *p*-nitro et *p*-amino-salicyliques. Moureu Henri, Chovin Paul, Sabourin Robert), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1152—1154 (франц.)

При действии на хлорангидрид 2-ацетокси-4-нитробензойной к-ты (I) (см. сообщение II, Bull. Soc. chim. France, 1951, 743) пиперидина (II), морфолина или циклогексиламина наряду с амидообразованием происходит дезацетилирование I и образуются соответственно пиперидид (III), морфолид (IV) и циклогексиламид (V) *п*-нитросалициловой к-ты. При действии на I мочевины, *п*-аминосалициловой к-ты (VI) или *п*-аминобензолсульфамида ацетоксигруппа сохраняется и образуются соответственно уреид (VII), 4-карбокси-3-оксианилид (VIII) и 4-сульфамидоанилид (IX) 2-ацетокси-4-нитробензойной к-ты. Каталитич. гидрирование III, IV, V, VI, VII и VIII привело к пиперидиду (X), морфолиду (XI) или циклогексиламиду (XII) 4-аминосалициловой к-ты, уреиду (XIII) или 4-карбокси-3-оксианилиду (XIV) 2-ацетокси-4-аминобензойной к-ты. Щел. гидролизом VIII приготовлен 4-карбокси-3-оксианилид 4-нитросалициловой к-ты (XV). Полученные соединения в связи с их близким родством с ПАСК предполагается испытать на бактерицидную активность. К 0,02 моля II в эфире по каплям добавляют 0,01 моля I в 25 *мл* эфира, кипятят 1 час, получают III, т. пл. 238—239° (из сп., здесь и далее на блоке Макенна). Аналогично получены (указаны в-во, т. пл. в °С) (из сп.): IV, 245; V, 227—228; VII, 223—224 (из ацетона). 0,01 моля I в 20 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют по каплям к 0,02 моля VI в 40 *мл* безводн. ацетона, кипятят 1 час, фильтрат выпаривают, получают VIII, т. пл. 255—257° (из сп.); аналогично получен IX, т. пл. 221—222° (из водн. диоксана). III восстанавливают в спирте в присутствии скелетного Ni при обычном давлении и т-ре, получают X, т. пл. 135—136° (из сп.). Аналогично получены (указаны в-во, т. пл. в °С (из сп.)): XI, 158—159; XII, 156; XIII, 205; XIV, 229—230. Р-р VIII в 0,1 н. NaOH оставляют при ~20° на 12 час., подкисляют разб. HCl, получают XV, т. пл. 340—342° (из пропиленгликоля). Л. Я.

22413. Исследования в ряду бензила. IV. Приготовление и антибиотические свойства 2,2'-диокси-5,5'-динитробензила. Мурё, Шовен, Сабурен (Recherches dans la série du benzile. IV. Préparation et propriétés antibiotiques du dinitro-5,5'-salicile. Moureu Henri, Chovin Paul, Sabourin Robert), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1155—1157 (франц.)

Разработан улучшенный метод синтеза 2,2'-диокси-5,5'-динитробензила (I), исходя из 2,2'-диметоксибензоина (II), который окисляют до 2,2'-диметоксибензила (III), последний нитруют и образующийся 2,2'-диметокси-5,5'-динитробензил (IV) деметилируют посредством хлоргидрата пиридина до I. Наряду с IV при нитровании III образуется изомерный 2,2'-диметокси-3, x'-динитробензил (V), окисление которого (CH_3COOH, пергидроль, кипячение 15 час.) приводит к 3-нитро-2-метоксибензойной к-те и неидентифицированным продуктам. Конденсация I и IV с *о*-фенилендиамином (VI) дает соответствующие *бис*-(2'-окси-5'-нитрофенил)-2,3-хиноксалин (VII) и *бис*-(2'-метокси-5'-нитрофенил)-2,3-хиноксалин (VIII). При конденсации IV с хлоргидратом семикарбазида (IX) образуется 3-окси-5,6-*бис*-(2'-метокси-5'-нитрофенил)-триазин-1,2,4 (X); из I и IX не удалось получить аналогичного продукта. I неактивен in vitro по отношению к *B. coli*, однако in vivo имеет активность, сравнимую с активностью ПАСК. Смесь 35 *мл* 80%-ной CH_3COOH, 10,6 *г* II, 5 *г* NH_4NO_3 и 0,1 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ нагревают до полного растворения, кипятят 1,5 час., получают с колич. выходом III. 12,2 *г* III в 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нитруют при 0° 6 *мл* нитрующей смеси (H_2SO_4-HNO_3, 3 : 1), через 1 час выделяют IV, выход 46%, т. пл. 223—224° (из CH_3COOH), маточный р-р выливают на лед, извлекают горячим метанолом V, т. пл. 176° (из ацетона). Стехиометрич. кол-ва VI и IV при кипячении в лед. CH_3COOH дают VIII, т. пл. 240°; аналогично из I и VI получен VII, т. пл. 255—256°, а из IV и IX—X, т. пл. 276—277°. Л. Я.

22414. Исследования в ряду бензила. V. Противотуберкулезная активность 2,2'-диокси-5,5'-динитробензила. Мурё, Шовен, Сабурен (Recherches dans la série du benzile. V. Activité antituberculeuse du dinitro-5,5' salicile. Moureu H., Chovin P., Sabourin R.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1157—1161 (англ.)

Приведены результаты испытания противотуберкулезной активности (ПА) 2,2'-диокси-5,5'-динитробензила (I) (см. сообщение III, реф. 22412) по сравнению с ПАСК. I обладает значительной ПА in vivo и малой токсичностью (мыши свободно переносят дозы I от 10—20 *мг* в течение 30—40 дней), что, повидимому, объясняется очень плохой растворимостью I в воде (0,1 *мг/мл*); 2,2'-диметокси-5,5'-динитробензил не обладает ПА ни in vitro, ни in vivo. 2,2'-диоксибензил in vitro обладает бактериостатич. активностью в 4 раза бóльшей, чем I, но неактивен in vivo. Высказаны различные предположения о судьбе I в организме и о механизме его действия. Л. Я.

22415. Исследования в ряду бензила. VI. Противотуберкулезная активность 2,2′-диокси-5,5′-динитробензоина и аналогичных соединений. М у р ё, Ш о в е н, С а б у р е н (Recherches dans la série du benzile. VI. Activités antituberculeuses comparées de la dinitro-5,5′ hydrosalicyloine et de composés apparentés. M o u r e u H e n r i, C h o v i n P a u l, S a b o u r i n R o b e r t), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1258—1262 (франц.)

Для выяснения структурных особенностей 2,2′-диокси-5,5′-динитробензила (I), обусловливающих противотуберкулезную активность (ПА) **I**, получен и испытан ряд близких к нему по строению в-в. Замена нитрогрупп в положениях 5,5′ на Cl приводит к полной потере ПА, замена нитрогрупп на Br — к почти полной потере ПА, восстановление **I** приводит также к неактивному 2,2′-диокси-5,5′-диаминобензилу. Дигидразон **I** (**II**) обладает немного сниженной ПА in vivo, возможно, что ПА **II** объясняется гидролизом его в организме до **I**. 2,2′-Диокси-5,5′-динитробензоин (**III**) (повидимому, смесь *dl*-и *мезо*-форм) так же активен, как **I**. В дозах 20 *мг* (на мышах) **I** и **III** имеют ПА, равную активности ПАСК в дозах 10 *мг*, т. е. с учетом мол. веса в-в активность **I**, **III** и ПАСК почти одинакова. Na-соль **I** активна in vivo, но имеет значительную токсичность, хотя и меньшую, чем в случае 2,2′-диокси-3,3′-дибром-5,5′-динитробензила (получен бромированием **I** в лед. CH_3COOH, кипячение 2 часа, т. пл. 198—199° (из CH_3COOH)). **II** получен из **I** и спирт. р-ра гидразина, кипячение 5 час., т. пл. 313° (испр.; из пиридина). 10 *г* **I** в 60 *мл* 1 н. NaOH восстанавливают при 30° посредством 2,5 *г* KBH_4, нагревают 30 мин. при 40°, 30 мин. при 50°, нейтрализуют HCl (1:1), осадок растворяют в 100 *мл* спирта, фильтруют, добавляют 4 *мл* конц. HCl, нагревают при 70° 30 мин., добавляют 125 *мл* воды, получают **III**, выход 77%, т. пл. 247—249° (из воды-диоксана, 1 : 1). Л. Я.

22416. Исследования в ряду дибензила. VII. Приготовление и свойства 2,2′-диокси-3,5′-динитробензила. М у р ё, Ш о в е н, С а б у р е н (Recherches dans la série du benzile. VII. Préparation et propriétés du dinitro-3,5′ salicile. M o u r e u H e n r i, C h o v i n P a u l, S a b o u r i n R o b e r t), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1263—1265 (франц.)

Из смеси нитропродуктов, полученной при нитровании 2,2′-диметоксибензила (см. сообщение IV, реф. 22413), фракционной кристаллизацией из смеси спирта-C_6H_6 и затем ацетона помимо ранее выделенного 2,2′-диметокси-5,5′-динитробензила (I) с т. пл. 223—224° (содержание в смеси 70%) и изомера (II) с т. пл. 176° (содержание в смеси 20%) получен также изомер (**III**) с т. пл. 164-167° (содержание в смеси 10%. **II** является 2,2′-диметокси-3,5′-динитробензилом, что доказано образованием 2-метокси-5-нитробензойной к-ты (**IV**) и 2-метокси-3-нитробензойной к-ты (**V**) при окислении **II** (лед. CH_3COOH, H_2O_2, 130°, 7 час.). **IV** и **V** разделены дробным осаждением смеси Ca-солей при помощи HCl. Деметилированием **II** приготовлен 2,2′-диокси-3,5′-динитробензил, который оказался значительно токсичнее **I** и не обладает противотуберкулезной активностью in vivo. **III** представляет собой смесь **I** и **II**, которую можно разделить дробной возгонкой при 0,001 *мм* или кристаллизацией из ацетона с внесением затравки **I** или **II**. Л. Я.

22417. N-алкилирование анилина и бензидина спиртами в присутствии скелетного никеля. Р а й с, К о н (Raney nickel catalyzed N-alkylation of aniline and benzidine with alcohols. R i c e R i p G., K o h n E a r l J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4052—4054 (англ.)

При кипячении анилина (I) или бензидина (II) с избытком спирта, в присутствии скелетного Ni (III) образуются C_6H_5NHR (IV) или NN′-диалкилбензидины, выход выше при применении нормальных спиртов. Не реагируют **I** с CH_3OH, $(CH_3)_2CHOH$ и *втор*-C_4H_9OH, **II** с CH_3OH. Предполагается, что сначала происходит дегидрогенизация спиртов, затем р-ция образовавшихся альдегидов с аминами с образованием шиффовых оснований или α-оксиаминов, гидрогенизация которых приводит к вторичным аминам. В подтверждение этого получен 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида нагреванием спирта (в том числе в смеси с **I**) с **III**, и из N-бензилиденанилина и $C_6H_5CH_2OH$ или спирта получены соответствующие **IV**. Смесь 0,275 моля **I**, 15 *г* **III** и 100 *мл* C_3H_7OH нагрета 16 час., получен **IV** ($R = C_3H_7$), выход 82%, т. кип. 98,5—100°/11 *мм*, n_D^{22} 1,5406. Аналогично получены другие **IV** (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*; n_D, т-ра в °С: C_2H_5, 83, 91—92/24, 1,5519, 22; бутил, 82, 124—126/25, 1,5298, 25; изобутил, 41, 90—95/7, 1,5318, 20; пентил, 82, 135/18, 1,5287, 20; изопентил, 49, 119—121/10, 1,5249, 21; гексил, 72, 152,5/22, 1,5173, 20; бензил, 80, 165—167/6,—, —; т. пл. 34—36°. Алкилирование **II** проведено тем же методом, для р-ции взято 0,122 моля **II**, получен NN′-диэтил, выход 63%, т. пл. 115—116° и NN′-дибутилбензидин, выход 52%, т. пл. 68—69°. С. И.

22418. Реакции Манниха и Кневенагеля с соединениями, активированными влиянием нитрогрупп. Б а л ь я, Г а н а п а т х и (Mannich and Knoevenagel reactions involving the activating influence of nitro group. B a l i a h V., G a n a p a t h y K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 333—338 (англ.)

Исследована конденсация 2,4,6-тринитротолуола (I), 4-нитро-(II) и 2,4-динитрофенилуксусной к-ты (**III**), а также метилового (**IV**) и этилового эфиров **II** (**V**) с ArCHO и NH_3. При конденсации **I** с C_6H_5CHO (**VI**) или пипероналем образуются соответственно α-фенил-(**VII**) и α-3,4-метилендиоксифенил-β-2, 4, 6-тринитрофенилэтиламин (**VIII**). При нагревании 5 мин. **II** с **VI** и NH_3 получают $4\text{-}NO_2C_6H_4CH(COOH)CH(NH_2)C_6H_5$ (**IX**), а **III** в результате одновременного декарбоксилирования дает α-фенил-β-2,4-динитрофенилэтиламин (**X**). Если р-цию с **II** вести более длительное время, то образуется смесь α-4-нитрофенилкоричной к-ты (**XI**) и 4-нитростильбена (**XII**). В случае **III** получается только 2,4-динитростильбен. Образование непредельных соединений подтверждает то, что р-ция Манниха является промежуточной стадией в конденсации Кневенагеля. Р-цией **IV** или **V** с ArCHO и NH_3 получают амины общей ф-лы $4\text{-}NO_2C_6H_4CH(COOR)CH(NH_2)Ar$ (**XIII**), где $R = CH_3$ или C_2H_5, которые выделены в виде хлоргидратов. Конденсация **II**, **IV** или **V** с *o*-HOC_6H_4CHO и NH_3 приводит к 3-(4-нитрофенил)-кумарину (**XIV**), причем в случае **V** удается выделить также и соответствующий амин. Ацетильное и бензоильное производные **III** при кипячении с $POCl_3$ превращаются в 2,4-динитростильбен. 5,7 *г* **I**, 2,7 *г* **VI**, 2 *г* безводн. CH_3COONH_4, 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 5 мин., через ~ 12 час. растворением продукта в эфире и обработкой 3 *мл* конц. HCl и несколькими каплями воды получают хлоргидрат (ХГ) **VII**, выход 23%, т. пл. 204—205° (из сп.), который при нагревании (10 мин.) с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa дает ацетильное производное (АЦ) **VII**, т. пл. 184° (из сп.); бензоильное производное (БЗ) **VII**, т. пл. 164—165° (из сп.). Аналогично из пипероналя получают ХГ **VIII**, выход 30%, т. пл. 193—195° (из сп.), а из **III** — ХГ **X** (осажден из эф. HCl (газом)), выход 52%, т. пл. 231—232° (из сп.), АЦ, т. пл. 158—159°, БЗ, т. пл. 202—203° (из сп.). 18 *г* **II**, 10,6 *г* **VI**, 7,7 *г* CH_3COONH_4 и 25 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения, через ~12 час. промывают

эфиром и получают IX, выход 19%, т. пл. 175—176° (дигидрат; из воды); если смесь кипятят 1 час. и оставляют на 12 час., то после извлечения эфиром, упаривания и разделения с помощью р-ра Na_2CO_3 получают XI, т. пл. 223—224° (из водн. CH_3COOH), и XII, т. пл. 154—155° (из сп.). Аналогично из II и *n*-$CH_3OC_6H_4$-CHO получают 4-нитро-4'-метоксистильбен, выход 6%, т. пл. 131—132°, и α-4-нитрофенил-*n*-метоксикоричную к-ту, выход 5%, т. пл. 231—232°. Кипятят IV или V, ArCHO, CH_3COONH_4 (по 0,05 моля) в 20 *мл* лед. CH_3COOH или абс. спирта, через ~12 час. обычным путем получают XГ XIII (приведены Ar, R, время нагревания в абс. спирте в мин., выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, C_2H_5, 5 (в лед. CH_3COOH), 30, 204—205; 4-$CH_3OC_6H_4$, C_2H_5, 30, 17, 188; 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3, C_2H_5, 10, 25, 182—185; 3-$NO_2C_6H_4$, C_2H_5, 10, 26, 187—188; 4-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, 30, 15, 206—208; 2-HOC_6H_4, C_2H_5, 2, 4, 251—253; C_6H_5, CH_3 (получен также этерификацией IX), 5 (в лед. CH_3COOH), 15, 212—213; 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3, CH_3 2 (в лед. CH_3COOH), 27, 202—204; 4-$CH_3OC_6H_4$, CH_3, 2 (в лед. CH_3COOH), 8, 208—210; 4-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 10 (в CH_3OH), 14, 220—221. Аналогично из этилового эфира III и *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ в абс. спирте получен этиловый эфир α-2,4-динитрофенил-*м*-нитрокоричной к-ты, выход 50%, т. пл. 153—154° (из сп.). Кипячением 15 мин. II, IV или V с *о*-HOC_6H_4CHO в спирте синтезирован XIV, выход соответственно 30, 50 и 98%, т. пл. 262° (из CH_3COOH). Е. Ф.

22419. Исследование макроциклических кольцевых систем. Сообщение II. О ди-(N, N'-алкиленбензидинах). Штеттер, Рос (Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme, II. Mitteilung: Über die Bis-(N, N'-alkylenbenzidine). Stetter Hermann, Roos Ernst-Egon), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1390—1395 (нем.)

Конденсацией N,N'-ди-*n*-толуолсульфонилбензидина (I) с 1,2-дибромэтаном (II), 1,3-дибромпропаном (III) и 1,4-дибромбутаном (IV) в среде $HCON(CH_3)_2$ (V) в присутствии K_2CO_3 получены ди-(N,N'-ди-*n*-

R—N—$(CH_2)_n$—N—R

R—N—$(CH_2)_n$—N—R

VI R=4-$CH_3C_6H_4SO_2$ а n=2; б n=3; в n=4

VII R=H а n=2; б n=3; в n=4

VIII R=CH_3CO а n=2; б n=3; в n=4

толуолсульфонил-N, N'-алкиленбензидины) (VI а — в), которые омылением HBr в феноле (Snyder H. R., Heckert R. E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2006) переведены в ди-(N,N'-алкиленбензидины) (VII а — в). Из VII действием $(CH_3CO)_2O$ получены ди-(N,N'-диацетил-N,N'-алкиленбензидины) (VIII а — в). Получить VI по ранее описанному методу (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 2101) не удалось из-за трудности получения N,N'-ди-*n*-толуолсульфонил-N, N'-ди-ω-бромалкилбензидинов. VIIб и в образуют молекулярные соединения с C_6H_6 и диоксаном (IX); VIIа этим свойством не обладает. Высказаны предположения о причинах образования молекулярных соединений и приведена модель соединения VIIв с C_6H_6. Смешивают 0,2 моля бензидина и 0,4 моля *n*-толуолсульфохлорида в 30 *мл* безводн. C_5H_5N, через 24 часа обрабатывают 15—18%-ной HCl и получают I, выход 85%, т. пл. 245° (из V). К суспензии 60 *г* K_2CO_3 в 750 *мл* в течение 24 час. при 120° приливают р-р 0,05 моля I и 0,05 моля II в 1 *л* V и через несколько часов (18°) отделяют VIа, выход 15%, т. пл. 383° (разл.; из V). 3,2 *г* VIа кипятят 8 час. в 150 *мл* 48%-ной HBr с 6,4 *г* фенола, после длительного стояния (18°) осадок отделяют, сушат, кипятят 1 час с 50 *мл* 20%-ного NaOH, осадок отделяют, кипятят с 200 *мл* CH_3OH и получают VIIа, выход 92%, т. пл. 362° (разл.). При нагревании с IX и C_6H_6 VIIа не изменяется. 1 *г* VIIа кипятят 6 час. с 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают VIIIа, выход 93%, т. пл. 387° (разл.). Аналогично VIа получают VIб и в из I и III или IV (приведены выходы и т. пл. (из V)): VIб, 20, 356; VIв, 24, 365. VIIб получают кипячением 5 *г* VIб в 150 *мл* 48%-ной HBr с 10 *г* фенола в течение 6 час., выход 93%, т. пл. 296° (из IX). VIIб содержит 1,25 моля IX после высушивания при 80° в течение 24 час. Полное удаление IX наступает через 30 час. при 150° в вакууме. VIIIб получают из 2 *г* VIIб и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 90%, т. пл. 298°. VIIв получают кипячением 10 *г* VIIв с 20 *г* фенола и 200 *мл* 48%-ной HBr в течение 6 час., выход 90%, т. пл. 242° (из IX). Удалить IX полностью не удается; через 30 час. нагревания при 150° содержание IX 0,75 моля. VIIIв получают из 6 *г* VIIв и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 92%, т. пл. 278°. Н. Г.

22420. Четвертичные соли бензоилвиниламмония. Кавал л ито (Benzoylvinyl quaternary ammonium salts. Cavallito Chester J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4159—4160 (англ.)

Показано, что взаимодействие фенилэтинилкетона (I) с солями третичных аминов приводит к получению солей бензоилвиниламмония. К р-ру 0,1 моля хлоргидрата триметиламина в 50 *мл* 95%-ного спирта (добавлен триметиламин до щел. р-ции) прибавляли при охлаждении и перемешивании 0,1 моля I, затем через 30 мин. (25—30°) равный объем эфира. Получен хлористый 2-бензоилвинилтриметиламмоний (II), выход 88%, т. пл. 159° (разл., из сп.). Аналогично получен хлористый бензоилвинилпиридиний, выход 87%, т. пл. 176° (разл., из диоксана). Все т. пл. исправлены. Р-ры II в 0,01 н. NaOH изменяются при стоянии. Приведен УФ-спектр II. [redacted] С. И.

22421. Новый способ получения ароматических изотиоцианатов. Керк, Плейгерс, Врис (A new method for the preparation of aromatic isothiocyanates. Kerk G. J. M. van der, Pluygers C. W., Vries G. de), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 10, 1261—1268 (англ.)

Разработан способ получения ароматич. изотиоцианатов типа *n*-RC_6H_4NCS (I) по схеме: $ArNH_2 + CS_2 + NH_3 \rightarrow ArNHC(=S)SNH_4$ (II) $\xrightarrow{ClCH_2COONa}$ $NaCl + ArNHC(=S)SCH_2COONH_4$ (III) $\xrightarrow{ZnCl_2}$ $ArNCS + Zn(SCH_2COONH_4)_2$ (IV). Р-цию III с $ZnCl_2$ проводят в щел. среде (pH ~7), вместо Zn-соли можно применять другие соли переходных металлов (Fe, Cu, Co и др.), но лучше использовать Zn-соль ввиду растворимости IV при pH 7. Приводятся соображения о возможном механизме р-ции, состоящем в образовании внутрикомплексных соединений, в дальнейшем отщеплении H^+ от NH-связей и перегруппировке образовавшегося аниона. К охлажд. смеси 18 *мл* конц. NH_4OH и 10,8 *г* CS_2 прибавляют за 15 мин. при перемешивании 11,2 *г* анилина, через 1,5 часа отделяют II ($Ar=C_6H_5$), выход 85%; к суспензии II в 50 *мл* воды прибавляют при 25—30° р-р 10 *г* $ClCH_2COOH$ в р-ре Na_2CO_3, pH 7, перемешивают 30 мин., прибавляют 150 *мл* воды и постепенно р-р 7,5 *г* $ZnCl_2$ в 30 *мл* воды и 4 н. NaOH до pH 7; I (R = H) извлекают эфиром, выход 65%, т. кип. 100—101°/12 *мм*. Аналогично получены другие I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): S = C = N (из *n*-фенилендиамина), 71, 130—131 (из лед. CH_3COOH или петр. эф.); CH_3CONH, 73, 192—193; C_2H_5O, 64, 60—61; Cl, 68, 47; Br, 55, 58—59. Я. К.

22422. Доказательство строения сложных эфиров ароматических тиолсульфокислот химическим путем. II. Реакция эфиров ароматических тиолсульфокислот и ангидридов сульфеновых кислот с хлором. Кливеньи, Сабо, Винклер (Über die Konstitutionsermittlung aromatischer Thiolsulfonsäureester auf chemischem Wege. II. Reaktion aromatischer Thiolsulfonsäureester und Sulfensäureanhydride mit Chlor. Klivényi F., Szabó J., Vinkler E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **6**, № 3—4, 373—380 (нем.; рез. русс., англ.)

При действии Cl_2 ариловые эфиры ароматич. тиолсульфокислот (I) расщепляются на сульфохлориды, выделенные в виде сульфамидов, и сульфенхлориды, выделенные в виде N-замещ. фталимидов. В тех же условиях из ангидридов ароматич. сульфеновых к-т образуются сульфенхлориды и ArSOCl, смесь которых при действии р-ра Na_2CO_3 превращается в соответствующие I: ArSOS Ar + Cl_2 → ArSOCl + ArSCl; ArSOCl + +ArSCl + Na_2CO_3 → $ArSO_2SAr$ I. Все эти р-ции позволяют приписать I указанное строение, а не ArSOOSAr. В р-р 2 *г* I в ~ 25 *мл* CCl_4 пропускали Cl_2 до насыщения, р-ритель отгоняли в вакууме при 50°, остаток растворяли в 20 *мл* эфира и обрабатывали $C_6H_4(CO)_2NK$; осадок отфильтровывали и фильтрат кипятили с конц. р-ром NH_3. Получены следующие результаты (перечисляются исходный I, вес его в *г*, значение Ar в $C_6H_4(CO)_2NSAr$, выход в *г*, т. пл. в °C и в скобках р-ритель для перекристаллизации, выход в *г* сульфамида и его т. пл. в °C и в скобках р-ритель для перекристаллизации): $C_6H_5SO_2SC_6H_5$, 2, C_6H_5, 1,1, 159—160 (сп.),—, 150 (вода); *n*-Cl $C_6H_4SO_2$ — C_6H_4Cl-*n*, 2, *n*-Cl C_6H_4, 1,3, 174 (сп.), 0,65, 141—143 (вода); *n*-$CH_3OC_6H_4SO_2SC_6H_4OCH_3$-*n* (II), 1, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 0,42, 194—195 (сп.), 0,3, 110—111 (сп.); *o*-$CH_3C_6H_4SO_2SC_6H_4$-CH_3-*n*, 3, *o*-$CH_3C_6H_4$, 0,95, 165—166 (сп.), 0,7, 135—137 (вода); *n*-Cl $C_6H_4SO_2SC_6H_5$, 3, C_6H_5, 1, 159—160, 1,142—143; *n*-$CH_3OC_6H_4SO_2SC_6H_5$ (т. пл. 54—55° (из сп.) 2, C_6H_5, 1,1, 159—160, 0,7, 110—111. В р-р 0,01 моля ангидрида *n*-хлорбензолсульфеновой к-ты в 30 *мл* CCl_4 пропускали Cl_2 до насыщения; после такой же обработки, как в р-ции с I, выделены $C_6H_4(CO)_2$-NSC_6H_4Cl-*n*, выход 1,1 *г*, и *n*-$ClC_6H_4SO_2NH_2$, выход 0,3 *г*, т. пл. 144—146° (из сп.). Р-р 0,005 моля ангидрида *n*-толуолсульфеновой к-ты в 20 *мл* CCl_4 насыщен Cl_2, р-ритель отогнан в вакууме, остаток растворен в 20 *мл* петр. эфира и после взбалтывания с 50 *мл* 25%-ного р-ра Na_2CO_3 получен *n*-$CH_3C_6H_4SO_2SC_6H_4CH_3$-*n*, выход 1,2 *г*, т. пл. 76—78° (из водн. CH_3OH). Аналогично из 0,005 моля ангидрида *n*-метоксибензолсульфеновой к-ты получен II, выход 1,25 *г*, т. пл. 86—88° (из CH_3OH). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 34448.

А. Б.

22423. Восстановление некоторых полиарилированных инденонов. Аллен, Ван-Аллан (The reduction of certain polyarylated indenones. Allen C. F. H., Van Allan J. A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 328—335 (англ.)

Полиарилированные инденоны, имеющие арильные группы в положениях 2 и 3, восстанавливаются Zn в CH_3COOH по CO-группе, переходя в соответствующие инденолы, а при гидрировании в нейтр. среде в присутствии Pt (из PtO_2) дают инданоны. Так, восстановление 2,3,5,6-тетрафенилинденона (I) Zn в CH_3COOH дает 2,3,5,6-тетрафенилинденол-1 (II), т. пл. 247—248° (из ксилола), тогда как при гидрировании I в $CH_3COOC_2H_5$ получают *цис*-2, 3, 5, 6-тетрафенилиндановн (III), т. пл. 198° (из толуола). Строение II доказывается наличием активного H и образованием 1-хлор-2,3,5,6-тетрафенилиндена, т. пл. 229—230° (из толуола-лигр.) при нагревании с $SOCl_2$. В ИК-спектре II имеется полоса OH и отсутствует полоса CO-группы. УФ-спектр совпадает с таковым 2-*n*-бромфенил-1-окси-3,5,6-трифенилиндена и похож на спектр 1,2,3,5,6-пентафенилиндена. Строение III доказывается наличием полосы группы CO в ИК-спектре и сходством поглощения в УФ-спектре с 3,3,5,6-тетрафенилинданоном. При нагревании III с 20%-ным KOH в CH_3OH вместо *транс*-изомера получается 4,5-дифенил-2-(α,β-дифенилэтил)-бензойная к-та, т. пл. 269—270° (из толуола). Восстановление Zn в CH_3COOH 2-бром-3, 4,5,6-тетрафенилинденона (IV), т. пл. 229—230° (из $(CH_3CO)_2O$-ксилена-$(CH_3CO)_2O$, приводит сначала к 2-бром-3,4,5,6-тетрафенилинданону (V), т. пл. 216—217° (из бзл.-лигр. и толуола), а затем к 3,4,5,6-тетрафенилинданону (VI), т. пл. 218—219° (из ксилола). Строение V и VI подтверждается отсутствием активного H и сходством УФ-спектров с таковым 3,3,5,6-тетрафенилинданона. Взаимодействием IV с C_6H_5MgBr получен 2-бром-1,3,4,5,6-пентафенилинденол-1 (VII), т. пл. 240° (из ксилола); с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 дает ацетат, т. пл. 209—210° (из *н*-бутилового сп.). Окислением IV $KMnO_4$ в пиридине или CrO_3 получают 2-бензоил-3,4,5-трифенилбензойную к-ту (VIII), т. пл. 267—268° (из CH_3COOH); УФ-спектр похож на таковой 2-бензоил-4,5-дифенилбензойной к-ты. Взаимодействием VIII и $SOCl_2$ с последующим нагреванием хлорангидрида с CH_3OH в пиридине получен метиловый эфир VII, т. пл. 177—178° (из бзл.-CH_3OH). Нагреванием VIII с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в CH_3-OH получен 1-окси-4,5,6,7-тетрафенил-2,3-диазанафталин, т. пл.>290°(из CH_3COOH). IV получен из 3,3a,5,6-тетрафенил-3a,4-дигидроинденона (J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2127) взаимодействием с избытком Br_2 в $CHCl_3$ при нагревании. Дан механизм этой р-ции. Приведены кривые УФ-спектров I, III, IV, V и VI.

Н. С.

22424. β-Ароилпропионовые кислоты. Часть V. Синтезы β-ароил-α-метилпропионовых кислот и превращение их в полициклические соединения. Баддар, Фахим, Флейфель (β-Aroylpropionic acids. Part V. The synthesis of β-aroyl-α-methylpropionic acids, and their conversion into polynuclear compounds. Baddar F. G., Fahim Hussein A., Fleifel Abdallah M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2199—2205 (англ.)

Изучено взаимодействие дифенила (I) 4,4′-диметокси-(IIа), 2,2′-диметокси-(IIб), 4-метоксидифенилов (IIв) и флуорена (III) с янтарным (IVа) и метилянтарным (IVб) ангидридами в присутствии $AlCl_3$. В случае IVб образуется $ArCOCH_2CH(CH_3)COOH$ (V) с примесью $ArCOCH(CH_3)CH_2COCH$ (VI). К р-ру 1 моля I, II или III и 1 моля IV в $C_6H_5NO_2$ прибавляют 2 моля $AlCl_3$ при т-ре < 5°, постепенно поднимают т-ру до ~ 20—30°; и через несколько дней разлагают льдом и разб. HCl. Из I и IVб после отгонки $C_6H_5NO_2$ с паром с выходом 86% получена смесь (12 : 1) α-метил-β-(*n*-фенилбензоил)-пропионовой к-ты (Vа), т. пл. 209—210° (из сп. или CH_3COOH), и β-(*n*-фенилбензоил)-масляной к-ты (VIа), т. пл. 81—82° (из петр. эф.); разделение Vа и VIа основано на худшей растворимости Vа в спирте или лед. CH_3COOH. При проведении р-ции в $CHCl_2CHCl_2$ относительное кол-во VIа возрастает, выход смеси 60%. Аналогично из 10 *г* IIа и 5,8 *г* IVб получены β-(2-метокси-5-*n*-метоксифенилбензоил)-α-метилпропионовая к-та (Vб), выход 9,0 *г*, т. пл. 159—160° (из лед. CH_3COOH) и неочищ. изомерная к-та (VIб); из 10 *г* IIб и 5,8 *г* IVб получены β-(4-метокси-3-*o*-метоксифенилбензоил)-α-метилпропионовая к-та (Vв), выход 8,0 *г*, т. пл. 234—235°, и неочищ. изомерная к-та (VIв), а из 15 *г* IIв и 10,2 *г* IVб—23 *г* смеси β-(4-*n*-метоксифенилбензоил-α-метилпропионовой (Vг) и β-(4-*n*-метоксифенилбензоил)-масляной (VIг) к-т, выделенных через труднорастворимые Na-соли, выход Vг 3,4 *г*, т. пл. 204—205°

(из лед. CH_3COOH). Выход **VIг** 2 *г* (неочищ.), кроме того, выделены через легкорастворимые Na-соли β-(2-метокси-5-фенилбензоил)-α-метилпропионовая (**Vд**) и β-(2-метокси-5-фенилбензоил)-масляная (**VIд**) к-ты, выход **Vд** 7 *г*, т. пл. 146—147° (из бзл.-петр. эф.). Выход неочищ. **VIд** 3 *г*, т. пл. 105—120°. При разложении реакционной массы, полученной из 10 *г* **III** и 8,2 *г* **IVб**, выделены γ-2-флуоренил-α-метил-γ-кетомасляная к-та (**Ve**), выход 14 *г*, т. пл. 212—213° (из CH_3COOH), и γ-2-флуоренил-β-метил-γ-кетомасляная к-та (**VIe**), выход 2 *г*, т. пл. 113—116° (из лигр.); при использовании в качестве р-рителя $CHCl_2CHCl_2$ **Ve** : **VIe** = 3 : 1. Из 10 *г* **IIa** и 5,2 *г* **IVa** (постепенное прибавление **IVa**, а не $AlCl_3$) получена β-2-метокси-5-*n*-метоксифенилбензоилпропионовая к-та (**VII**), выход 14,6 *г*, т. пл. 135—136° (из бзл.); из 10 *г* **IIб** и 5,2 *г* **IVa**—β-(4-метокси-3-*о*-метоксифенилбензоил)-пропионовая к-та (**VIII**), выход 14 *г*, т. пл. 229—230° (из CH_3COOH); этиловый эфир **VIII**, т. пл. 152—153° (из сп.). Строение полученных к-т установлено окислением и встречными синтезами продуктов окисления. При окислении 10%-ным р-ром NaOBr (~100°, 4 часа) получены из **Va** и **VIa** дифенилкарбоновая-4 к-та (**IX**), т. пл. 226—227° (из разб. сп.); из **Vб** и **VIб** — 4,4'-диметоксидифенилкарбоновая-3 к-та (**X**); из **Vв** и **VIв** (окисление $KMnO_4$) — 2,2'-диметоксидифенилкарбоновая-5 к-та (**XI**), т. пл. 334—336° (из CH_3COOH); из **Vг** и **VIг** (окисление $KMnO_4$) — 4'-метоксидифенилкарбоновая-4 к-та (**XII**), т. пл. 248—249; из **Vд** и **VIд** (окисление $KMnO_4$)— 4-метоксидифенилкарбоновая-3 к-та (**XIII**), т. пл. 169—170°; из **Ve** и **VIe** — флуоренонкарбоновая-2 к-та (**XIV**); метиловый эфир, т. пл. 179—180°; из **VII** получается **X**, т. пл. 133—135°; метиловый эфир **X** (**XV**), т. кип. 230—240°/6 *мм*, т. пл. 80—81° (из петр. эф.); из **VIII** получается **XI**. **IX**—**XIII** синтезированы также по методу Ульмана: из *n*-$JC_6H_4COOCH_3$ (**XVI**) и C_6H_5J (**XVII**) получен метиловый эфир **IX**, т. кип. 220—230°/18 *мм*; **IX**, т. пл. 226—227° (из разб. сп.); из метилового эфира 5-бром-2-метоксибензойной к-ты (**XVIII**, **XIX**-к-та), т. пл. 39—40° и *n*-$CH_3OC_6H_4J$ (**XX**) получен **XV**; из метилового эфира 3-иод-4-метоксибензойной к-ты и *о*-$CH_3CC_6H_4J$ синтезирована **XI**; метиловый эфир, т. пл. 171—172° (из CH_3OH); из **XVI** и **XX** получена **XII**, т. пл. 248—249° (из CH_3COOH); из **XVII** и **XVIII** получена **XIII**, т. пл. 169—170° (из эф.). **XIV** получена также окислением γ-(2-флуоренил)-γ-кетомасляной к-ты. **Va** восстановлена по Клемменсену (30 час.) в γ-4-дифенилил-α-метилмасляную к-ту (**XXI**), выход 90%, т. пл. 90—91° (из петр. эф.). При обработке кипящего р-ра 5 *г* **XXI** в 60 *мл* C_6H_6 28,5 *г* P_2O_5 в течение 3,5 часа получен 2-метил-7-фенилтетралон-1 (**XXII**), выход 64%, т. кип. 178—180°/6 *мм*, n_D^{25} 1,6980. **XXII** восстановлен $LiAlH_4$ в 1,2,3,4-тетрагидро-2-метил-7-фенилнафталин, выход 64%, т. пл. 39—40° (из петр. эф. с т. кип. <40°), дегидрированный нагреванием с Se (330—340°, 2,5 часа) в 2-метил-7-фенилнафталин, выход 40%, т. пл. 141—142° (из петр. эф.). Аналогично из **Ve** получены: γ-(2-флуоренил)-α-метилмасляная к-та, т. пл. 124—125° (из петр. эф с т. кип. 100—120°), затем 1',2',3',4'-тетрагидро-3'-метил-4-кетобенз-[2,3]-флуорен, т. пл. 53—54° (из петр. эф.), давший 1',2',3',4'-тетрагидро-3'-метилбенз-[2,3]-флуорен, т. пл. 151—152° (из CH_3OH), превращенный в 3'-метил-[2,3]-бензфлуорен нагреванием с S (280—250°, 1 час), т. пл. 114—115° (из бзл.+ петр. эф.). При восстановлении **Vб** получена γ-(2-метокси-5-*n*-метоксифенилфенил)-α-метилмасляная к-та (**XXIII**), выход 89%, т. пл. 119—120° (из петр. эф.). Р-р хлорангидрида **XXIII** (из 6,4 *г* **XXIII** и 4 *г* PCl_5) в безводн. C_6H_6 обрабатывают при охлаждении р-ром 8 *мл* $SnCl_4$ в 10 *мл* безводн. C_6H_6 и оставляют на 12 час.; из реакционной массы выделен 5-метокси-8-*n*-метоксифенил-2-метилтетралон-1 (**XXIV**), выход 60%, т. пл. 140—141° (из петр. эф.). Из **XXIV** (аналогично **XXII**) получены 1,2,3,4-тетрагидро-5-метокси-8-*n*-метоксифенил-2-метилнафталин, выход 75%, т пл. 84—85° (из CH_3OH), и 1-метокси-4-*n*-метоксифенил-6-метилнафталин, выход 40%, т. пл. 126—127° (из сп.). **Vв**, **VII** и **VIII** не восстанавливаются по Клемменсену; при восстановлении **VII** $LiAlH_4$ получен 4-(2-метокси-5-*n*-метоксифенилфенил)-бутанол-1, выход 66%, т, пл. 67—68° (из петр. эф. с т. кип. 50—60°). **XIX** получена бромированием *о*-$CH_3OC_6H_4COOH$ по описанному методу (Derbyshire, Waters, J. Chem. Soc., 1950, 576), выход 98%, т. пл. 119°. Часть **IV** см. РЖХим, 1955, 55050. В. К.

22425. Реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу и ее применение к полициклическим ароматическим углеводородам. Г о р (The Friedel-Crafts acylation reaction and its application to polycyclic aromatic hydrocarbons. G o r e P. H.), Chem. Revs, 1955, **55**, № 2, 229—281 (англ.)

Обзор р-ций ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Обсуждается механизм р-ций и рассматриваются процессы ацилирования 10 полициклич. ароматич. углеводородов, начиная с нафталина. Библ. 442 назв. Л. П.

22426. 1,6-Диметил-4-этилнафталин. П а д м а н а б х а н (1 : 6 dimethyl-4-ethylnaphthalene. P a d m a n a b h a n K. V. H a r i h a r a), J. Indian Inst. Sci., 1955, **37**, № 3, A160 — A162 (англ.)

1,6-Диметил-4-этилнафталин (**I**) получен следующим образом: восстанавливают γ-метил-γ-(*n*-толил)-винилуксусную к-ту (**II**) в *n*-$CH_3C_6H_4CH(CH_3)CH_2CH_2$-COOH (**III**), которая при действии полифосфорной к-ты (**IV**) превращается в 4,7-диметилтетралон (**V**). Р-цией **V** с C_2H_5MgBr с дегидратацией образовавшегося карбинола получен 1,6-диметил-4-этил-1,2-дигидронафталин (**VI**), окисленный в **I**. Нагревают 6,5 *г* **II**, 35 *г* HJ (*d* 1,75) и 4,5 *г* красного P (18 час., 130—140°), выход **III** 41%, т. кип. 173°/9 *мм*, n_D^{25} 1,5123; при р-ции **II** со скелетным Ni выход **III** 69%. Смесь 2 *г* **III** с **IV** нагревают 2 часа, выход **V** 86%, т. кип. 129°/6 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 232—233° (из бзл.). Р-р 4,7 *г* **V** в 25 *мл* эфира прибавляют к C_2H_5MgBr (из 4,36 *г* C_2H_5Br и 0,98 *г* Mg), выделенный карбинол (выход неочищ. 5,15 *г*) в 50 *мл* эфира с 0,5 *г* J_2 нагревают и отгоняют воду, выход **VI** 55%, т. кип. 134°/13 *мм*, n_D^{25} 1,5443. Нагревают 1 моль **VI** и 1 моль хлоранила в 25 *мл* ксилола 8 час., отфильтровывают хлоранилгидрохинон и выделяют **I**, выход 53%, т. кип. 123—126°/2—3 *мм*, n_D^{25} 1,5932; пикрат, т. пл. 99—100° (из сп.); тринитробензолат, т. пл. 134,5—136° (из сп.). Я. К.

22427. Получение 2,3-диоксинафталина. П р а й е р (Otrzymywanie 2,3-dwuhydroksynaftalenu. P r a j e r L.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 304—306 (польск.; рез. русс., англ.)

Предложен усовершенствованный способ получения 2,3-диоксинафталина (**I**) с выходом 60% десульфированием 6,7-диоксинафталин-2-сульфокислоты под атмосферным давлением при помощи H_2SO_4. При применении 40%-ной H_2SO_4 процесс идет без заметного осмоления и получается **I**, т. пл. 159—160° (из воды). Для десульфирования пригодна также H_3PO_4; с HCl (к-той) получены отрицательные результаты. Л. П.

22428. Изучение местных анестетиков. Часть IX. Г у п т а, Ш а х, Г а й н д (Studies in local anaesthetics. Part IX. G u p t a S e n I., S h a h M. K. M i s s, G a i n d K. N.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 845—847 (англ.)

Взаимодействием ω-хлорацетил-(**I**) или ω-хлорпропионил-α-нафтиламина (**II**) и аналогичных производных

β-нафтиламина с вторичными аминами синтезированы обладающие местноанестезирующим действием соединения общей ф-лы $C_{10}H_7NHCO(CH_2)_nR$ (III). Для получения I, II и аналогичных производных β-нафтиламина на α-(IV) или β-нафтиламин действуют $ClCH_2COCl$ (V) или $ClCH_2CH_2COCl$. Р-р 5 *мл* V в 20 *мл* C_6H_6 постепенно прибавляют к 5 *г* IV в 30 *мл* C_6H_6, нагревают 1,5 часа на водяной бане и отгоняют р-ритель, получают I, т. пл. 160° (из сп.). Аналогично получен II, т. пл. 135—136° (из сп.), и β-$C_{10}H_7NHCO(CH_2)_2Cl$, т. пл. 95—96° (из разб. сп.). Смесь 5 *г* I, 50 *мл* абс. спирта и 5 *мл* пиперидина кипятят 4—5 час. и отгоняют р-ритель, получают α-III ($R=NC_5H_{10}$, $n=1$), т. пл. 109—110° (из сп., затем из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 202° (из абс. сп.). Аналогично получены β-III ($R = NC_5H_{10}$, $n = 1$), т. пл. 93—94° (из разб. сп.); хлоргидрат, т. пл. 244—245° (из ацетона), а также другие III (перечислены указания на α-или β-ряд, значения R, *n*, т. пл. в °C основания и хлоргидрата): α, $N(C_2H_5)_2$, 1, —, 164—165 (из абс. сп., затем из ацетона), α, NC_4H_8O, 1, 105—106 (из разб. сп.), 201—202 (из ацетона); β, NC_4H_8O, 1, —, 264—265 (из ацетона); α, NC_5H_{10}, 2,82 (из разб. сп.), 210 (из ацетона); β, NC_5H_{10}, 2, 90—91 (из разб. сп.), 242—244 (из абс. сп.); α, $N(C_2H_5)_2$, 2, —, 230—232 (из смеси эф.-ацетон), β, $N(C_2H_5)_2$, 2, —, 236—237 (из ацетона); α, NC_4H_8O, 2,78 (из 50%-ного сп.), 257—258 (из абс. сп.); β, NC_4H_8O, 2, —, 225—226 (из ацетона). По силе местноанестезирующего действия полученные III уступают кокаину. А. Т.

22429. Аценафтен. III. Синтез 5,6-дихлораценафтена. Гото, Нагаи (アセナフテンに關する研究. 第3報. 5, 6-ジクロル. アセナフテンの合成. 後藤信行, 永井芳男）, 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 3, 236—238 (япон).

Изучено хлорирование 5-хлораценафтена (I) и аценафтена (II) посредством SO_2Cl_2 до 5,6-дихлораценафтена (III). Наивысшие выходы III (52,6% из I и 58% из II) получены при действии 1,5 моля SO_2Cl_2 на р-р I в $CHCl_3$ при 20° в присутствии 3% J_2 или при действии 2,5 моля SO_2Cl_2 на р-р II в дихлорэтане при 20° в присутствии 5% J_2. III образуется также при насыщении р-ра I в 88%-ном спирте при 80° 1,2—1,5 моля сухого HCl без добавок или р-ра I в CH_3OH при 65—70° в присутствии 5% J_2; максим. выход III в этих случаях составляет 19,7—20,7%; при действии сухого HCl на р-р I в лед. CH_3COOH при 70° III не образуется вовсе. Л. Я.

22430. Некоторые *мезо*-производные антрацена. I. 9,10-ди-(хлорметил)-антрацен как полупродукт. Миллер, Амидон, Тони (Some *meso*-substituted anthracenes. I. 9,10-*Bis*-(chloromethyl)-anthracene as a synthetic intermediate. Miller Max W., Amidon Roger W., Tawney Pliny O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2845—2848 (англ.)

Хлорметилированием антрацена (I) получен 9,10-ди-(хлорметил)-антрацен (II), из которого синтезирован ряд *мезо*-замещ. I. Смесь 3,6 *л* диоксана и 600 *мл* конц. HCl насыщают HCl (газом), вносят 2,34 моля 90—95%-ного I и 380 *г* 95%-ного параформа, при слабом кипении 2 часа пропускают HCl (газ), нагревают еще 3 часа, оставляют на 16 час. и получают II, выход 65%, т. пл. 258—260° (разл., из толуола). К 0,109 моля II при охлаждении твердой CO_2-CCl_4 приливают 500 *мл* NH_3 и в запаянном сосуде оставляют на 4 дня при 20—27°. Массу обрабатывают р-ром 180 *г* конц. HCl в 500 *мл* воды и подщелачиванием выделяют 9,10-ди-(аминометил)-антрацен (III), выход 97%, т. пл. 238—240° (возгонка при 190—210°/0,3 *мм*); диацетильное производное (2 *г* III, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 98%), т. пл. 395—400° (разл., из $HCON(CH_3)_2$. 0,016 моля хлоргидрата III в 150 *мл* *о*-$C_6H_4Cl_2$ нагревают, пропуская 3 часа ток $COCl_2$, охлаждают в токе N_2 и получают 9,10-ди-(изоцианометил)-антрацен, выход 95%, т. пл. 214—215° (возгонка при 195—200°/0,7 *мм*). При кипячении 5,5 *г* 85%-ного KOH в 200 *мл* абс. спирта с 0,02 моля II 1 час получают 9,10-ди-(этоксиметил)-антрацен (IV), выход 54%, т. пл. 139—141° (возгонка при 130°/0,2 *мм*). Аналогично получают 9,10-ди-(метоксиметил)-антрацен, выход 70%, т. пл. 183—185° (возгонка при 170°/1 *мм*). Нагреванием 50 *мл* CH_3COOH, 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,007 моля IV получают 9,10-ди-(ацетоксиметил)-антрацен (V), выход 95%, т. пл. 224—225° (из бутанона-2). При нагревании 0,032 моля V в 800 *мл* CH_3OH с 30 *г* 85%-ного KOH 2 часа получают 9,10-ди-(оксиметил)-антрацен, выход 98%, т. пл. 287—289° (из анизола). 0,104 моля II и 17 *г* тиомочевины в 100 *мл* диоксана кипятят 1 час, полученный хлорид ди-изотиурониевого производного суспендируют в 600 *мл* 20%-ного водн. р-ра KOH, кипятят 10 час., приливают 600 *мл* горячей воды, кипятят еще 2 часа и подкислением 50%-ной H_2SO_4 выделяют 9,10-ди-(меркаптометил)-антрацен (VI), выход 80%, т. пл. 217—218° (из диоксана); диацетильное производное (0,016 моля VI, 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 81%), т. пл. 212—215° (из этилацетата). Смесь 0,02 моля VI, 2,84 *г* 85%-ного KOH и 40 *мл* CH_3OH кипятят 1,5 часа и быстро приливают 0,04 моля $ClCH_2COOCH_3$ в 10 *мл* CH_3OH, через 2 часа охлаждают, выливают в 100 *мл* воды и получают диметиловый эфир 9,10-антрацен-ди-4′-(3′-тиамасляной к-ты, выход 67%, т. пл. 130—133° (из этилацетата). Смесь 0,015 моля VI и 20 *г* акрилонитрила нагревают до кипения, охлаждают до ~20°, приливают 4 капли тритона Б, размешивают 1,5 часа и получают 9,10-антрацен-ди-5′-(4-тиапентанонитрил), выход 89%, т. пл. 200—201° (из диоксана). Смесь 800 *мл* метилизобутилкетона, 400 *мл* диоксана, 200 *мл* воды, 2,22 моля 97%-ного KCN и 1 *г* $Cu_2(CN)_2$ нагревают 2 часа, прибавляют 0,182 моля II, нагревают 7 час., оставляют на ~16 час., и получают 9,10-ди-(цианметил)-антрацен (VII), выход 45%, т. пл. 335—338° (разл., возгонка при 190—200°/0,1 *мм*). Смесь 0,027 моля VII, 0,027 моля 85%-ного KOH и 200 *мл* *втор*-C_4H_9OH кипятят 66 час., отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, подкисляют при охлаждении конц. HCl, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт обрабатывают 10%-ным $NaHCO_3$ водн. р-р подкисляют и получают 9,10-ди-(карбоксиметил)-антрацен, выход 92%, т. пл. 310—315° (разл., из диоксана-воды). 0,016 моля VII, 60 *мл* насыщ. HCl (газом) диоксана и 30 *мл* CH_3OH в запаянном сосуде оставляют при ~20° на 3,5 дня, выливают в 800 *мл* воды, осадок экстрагируют теплым CH_3OH, нерастворившимся остается 9,10-ди-(2-карбамидометил)-антрацен, выход 76%, т. пл. 380—385° (разл., из диметилформамида); из метанольного экстракта получают 9,10-ди-(карбометоксиметил)-антрацен (VIII), выход 20%, т. пл. 190—192° (из CH_3CN). 0,002 моля VIII восстанавливают 1 *г* $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране и получают 9,10-ди-(2-оксиэтил)-антрацен, выход 76%, т. пл. 215—217. При нагревании 0,14 моля 9,10-ди-(2-карбоксиэтил)-антрацена (IX) (полученного из II и Na-малонового эфира с последующим омылением и декарбоксилированием) с 400 *мл* CH_3OH, 400 *мл* C_6H_6 и несколькими каплями конц. HCl получают 9,10-ди-(2-карбметоксиэтил)-антрацен, выход 97%, т. пл. 145,8—147°, (возгонка при 170°/1 *мм*). 0,006 моля IX в 70 *мл* диоксана и 20 *мл* CH_3OH при охлаждении CO_2-ацетоном приливают к 20 *мл* жидкого NH_3, оставляют в запаянном сосуде (2 дня, ~20) и получают 9,10-ди-(2-карбамидэтил)-антрацен, выход 77%, т. пл. 310—315° (разл., из CH_3OH). 0,03 моля IX восстанавливают $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране и получают 9,10-ди-

(3-оксипропил)-антрацен, выход 100%, т. пл. 173,5—175° (возгонка при 200—210°/0,9 *мм*). А. Р.

22431. Исследования в ряду антрахинона. XXI. О гидролизе хлористой α-антрахинонил-ртути. Козлов В. В., Белов Б. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 2, 410—416

Гидролиз хлористой α-антрахинонилртути при 170—195° наиболее полно протекает в 75%-ной H_2SO_4 и практически не идет в безводн. H_2SO_4. Добавки хлорсульфоновой и соляной к-т несколько ускоряют процесс гидролиза. $HgSO_4$ тормозит гидролиз вследствие конкурирующей р-ции меркурирования антрахинона. Описан метод получения двойных солей сулемы и сернокислого и азотнокислого α-антрахинонилдиазония. Сообщение XX см. сообщения членов ВХО им. Д. И. Менделеева вып. 4, 5 (1950) А. Р.

22432. Исследования в ряду антрахинона. XXII. О гидролизе сернокислой α-антрахинонил-ртути. Козлов В. В., Белов Б. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 3, 565—571

Для понимания гидролиза α-сульфокислоты антрахинона в присутствии ртутных солей до антрахинона исследуется гидролиз промежуточной фазы в виде сернокислой α-антрахинонилртути (I) в серной к-те разной конц-ии. I получают по ранее описанному способу (Козлов В. В., Ж. общей химии, 1948, **18**, 1376.) Условия проведения гидролиза и контроль процесса описан ранее (см. сообщение XXI, пред. реф.). Установлена значительная стойкость I в H_2SO_4 по сравнению с хлористой α-антрахинонилртутью (II) (в 75%-ной H_2SO_4 при 190—195° в течение 1 часа II гидролизуется на 96%, а I всего на 50%). Гидролиз I в водн. H_2SO_4 сопровождается выделением значительного кол-ва ртути, тормозящей процесс гидролиза вследствие обратной р-ции меркурирования. Введение в реакционную массу 5—10% $HgSO_4$ понижает степень гидролиза на 50%, введение до 10% SO_3HCl способствует ускорению гидролиза на 50% вследствие образования хлор-иона и связывания ртути в сулему, возгоняющуюся из сферы р-ции. Уменьшение конц-ии ртути снижает возможность протекания р-ции меркурирования антрахинона. Нагревание I в моногидрате (III) (1 час, 190°) расщепляет его нацело, в то время как II расщепляется всего на 5%. Превращение I в III имеет двоякое направление: с одной стороны, при т-ре до 170° I расщепляется до антрахинона и $HgSO_4$, с другой стороны, при т-ре выше 170° идет сульфирование антрахинона до β-сульфокислоты, идентифицированной по выделенному после хлорирования маточного р-ра хлорантрахинону (т. пл. 260°). Результаты опытов доказывают, что I является промежуточным продуктом гидролиза α-сульфокислоты антрахинона в присутствии ртути и, таким образом, позволяют высказать полную взаимосвязь образования α-сульфокислоты антрахинона и ее гидролиза. Б. Б.

22433. Исследования в ряду антрахинона. XXIII. О гидролизе α-сульфокислоты антрахинона. Козлов В. В., Егорова А. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 809—814

Исследуется гидролиз α-сульфокислоты антрахинона (I) в H_2SO_4 различной конц-ии в отсутствие и при наличии ртутных соединений. 0,0025 моля I нагревают с 25 *мл* H_2SO_4 в запаянных трубках при разной конц-ии к-ты и разной продолжительности. Установлено, что гидролиз I в 60—85%-ной H_2SO_4 в течение 6 час. при 230° проходит с образованием свободного антрахинона (II) на 22—59%. Повышение т-ры и удлинение времени гидролиза понижает выход II, вследствие вторичной р-ции сульфирования II до β-сульфокислоты II. Условия гидролиза I смягчаются солями ртути, позволяющими провести гидролиз 5%-ной H_2SO_4 или при 170—190° в открытой системе; скорость гидролиза в обоих случаях 15 мин., степень гидролиза 54%. Образование в процессе гидролиза промежуточных ртутных соединений и их влияние на скорость гидролиза было изучено ранее (см. сообщение XXII, пред. реф.). Наибольший эффект оказывают гидратированные соли ртути, скорость гидролиза понижается в случае прибавления металлич. ртути. I при нагревании в моногидрате не расщепляется, что объясняется невозможностью образования в этой системе промежуточной сернокислой α-антрахинонилртути (III) (см. реф. 22431). Установлено, что характер гидролиза I и III идентичен. Б. Б.

22434. Исследования в ряду антрахинона. XXIV. Гидролиз α-сульфокислоты антрахинона с заменой сульфогруппы на гидроксил. Козлов В. В., Егорова А. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 997—1003

При гидролизе α-сульфокислоты антрахинона (I) в воде и разб. H_2SO_4 (180—300°, 6—12 час.) образуется α-оксиантрахинон (II) (выход 50—85%, т. пл. 188—196°) и в р-ре всегда присутствует H_2SO_3. Увеличение конц-ии H_2SO_4 от 60 до 85% приводит к образованию наряду с II чистого антрахинона (III). В разб. H_2SO_4 I проявляет особую чувствительность к ионам OH, увеличение конц-ии H_2SO_4 и снижение диссоциации воды выявляют действие иона H, направляющего р-цию на замену группы SO_3H на H. Соли I в этих же условиях гидролизуются труднее (выход II 10%) вследствие образования не H_2SO_3, а $NaHSO_3$, которая вредно влияет на гидролиз. Добавка солей ртути (до 1%) не изменяет направления р-ции и выхода продукта, добавка 5% солей ртути смещает гидролиз к образованию смеси II и III и только III. Вычисленные константы скорости р-ции указывают на мономолекулярный характер процесса (в среднем $K \cdot 10^3 = 2{,}27$). Б. Б.

22435. Исследования в ряду антрахинона. XXV. О гидролизе 1,8-дисульфокислоты антрахинона. Козлов В. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1206—1212

Установлено, что гидролиз 1,8-дисульфокислоты антрахинона (I) протекает в отсутствие солей ртути различно: гидролиз I в 80%-ной H_2SO_4 (6 час., 230°) приводит к образованию α-сульфокислоты антрахинона (II) (выход 24%), повышение т-ры приводит к смеси α-оксиантрахинона (III), антрахинона (IV) и II; гидролиз I в воде (6 час., 230°) приводит к образованию 1-окси-8-сульфокислоты антрахинона (V) (выход 35%) и II (выход 6,5%). Выход V увеличивается с увеличением т-ры и разбавления. Наиболее полно гидролиз проходит в 0,25%-ной H_2SO_4 при 260° за 6 час. (выход колич.). Соли I в этих же условиях гидролизуются труднее. Различная скорость замены обеих сульфогрупп на гидроксил говорит о неравноценности их. Добавка ртутных солей сдвигает гидролиз в сторону замены сульфогрупп на водород и увеличивает скорость и степень гидролиза. Б. Б.

22436. Синтез 9,10-циклопентенфенантрена и некоторых его метильных производных. Бутенандт, Данненберг, Раман (Synthese des 9,10-cyclopenteno-phenanthrens und einiger Methylhomologen. Butenandt Adolf, Dannenberg Heinz, Rahman Aziz-Ur), Chem. Ber., 1955, 88, № 9, 1395—1404 (нем.)

Установлено, что при конденсации 4, 5-бензиндана (I) и 1-метил-4,5-бензиндана (II) с янтарным ангидридом (III) по Фриделю-Крафтсу в качестве главных продуктов р-ции образуются γ-кето-(4,5-бензинданил-6)- и γ-кето-(1-метил-4,5-бензинданил-6)-масляные к-ты (IVa и б). Из последних получены 9,10-циклопентенфенантрен и его ранее не известные метильные производные (Va— г). При конденсации I и II с III побочно образуются, повидимому, γ-кето-(4,5-бензинданил-4')-

и γ-кето-(1-метил-4,5-бензинданил-4′)-масляные к-ты (**VIа и б**). Отмечено также образование γ-кето-(1-метил-4,5-бензинданил-3′)-масляной к-ты, которая послужила источником образования 3′-метил-1,2-циклопентенфенантрена в неразделимой смеси с **Vб** (идентифицировано по УФ- и ИК-спектрам). К охлажд. р-ру 4,2 *г* **II** и 2,4 *г* **III** в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ (**VII**) 30 мин. добавляют р-р 6,2 *г* безводн. $AlCl_3$ в 30 *мл* **VII**, 4 часа размешивают при 0—5°, оставляют на 48 час. при 18° и обычной обработкой получают **IVб**, выход 49%, т. пл. 150° (из бзл.-бзн.), и **VIб**, т. пл. 122—123° (из циклогексана (**VIII**); 0,5 *г* **IVб**, 1 *мл* воды и 1,5 *мл* конц. HNO_3 нагревают в запаянной трубке 16 час. при 190—200° и получают 0,3 *г* в-ва, которое этерификацией избытком CH_2N_2 превращают в пентаметиловый эфир бензолпентакарбоновой к-ты (**IX**), т. пл. 145—146,5° (из CH_3OH). Смесь 2,4 *г* **IVб**, 1,6 *г* KOH, 12, 2 *мл* диэтиленгликоля (**X**) и 1,2 *мл* 85%-ного гидразингидрата (**XI**) нагревают 1 час при 145—150°; постепенно поднимая т-ру до 170—180°, отгоняют воду и избыток **XI**, 4 часа нагревают при 205°, охлаждают, удаляют эфиром нейтр. продукты, подкисляют и получают γ-(1-метил-4,5-бензинданил-6)-масляную к-ту (**XII**), выход 85%, т. пл. 120—121° (из **VIII**). Р-р 1,9 *г* **XII** в 65 *мл* C_6H_6 смешивают с 5 *г* PCl_5, через 1,5 часа при 18° охлаждают до 0° и добавляют 10 *мл* безводн. $SnCl_4$ в 30 *мл* C_6H_6, через 50 мин. разлагают льдом и HCl, извлекают эфиром 3′-метил-1,2,3,4-тетрагидро-9,10-циклопентенфенантренон-1 (**XIII**), выход 85%, т. пл. 81—82° (из CH_3OH). 0,8 *г* **XIII** восстанавливают по Клеммелсену, экстрагируют эфиром 3′-метилтетрагидро-9,10-циклопентенфенантрен (**XIV**), выход 95%, т. пл. 57—58° (из CH_3OH-ацетона). 0,67 *г* **XIV** дегидрируют с 0,25 *г* Pt/C при 265° 25—30 мин. в атмосфере N_2, хроматографируют в р-ре бензина на Al_2O_3 и получают **Vб**, выход 59%, т. пл. 91—92° (из сп.); тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 139—140° (из сп.). К CH_3MgJ в эфире (из 0,1 *г* Mg и 1 *мл* CH_3J) добавляют р-р 0,22 *г* **XIII** в 10 *мл* эфира, кипятят 2,5 часа, получают 0,24 *г* 1-окси-2,3′-диметил - 1,2,3,4 - тетрагидро-9,10-циклопентенфенантрена (**XV**). **XV**, 10 *мл* C_5H_5N, 2 капли $POCl_3$ нагревают (15 мин., 100°), выливают на смесь льда с HCl, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, 1,3′-диметил-3,4-дигидро-9,10-циклопентенфенантрен (0,2 *г*) дегидрируют над 0,1 *г* Pt/C при 265° в атмосфере N_2 и получают **Vг**, выход 46%, т. пл. 139—140° (из CH_3OH); тринитробензолат, т. пл. 154—155° (из сп.). При конденсации 10 *г* **I** с 6,3 *г* **III** в присутствии 16,6 *г* $AlCl_3$ в р-ре **VII**, аналогично **IVб**, получают **IVа**, выход 31%, т. пл. 164—165° (из бзл.), и **VIа**, т. пл. 139—140°. Аналогично **IVб**, 1,5 *г* **IVа** восстанавливают 1 *мл* **XI**, 1 *г* KOH в 8 *мл* **X** и получают γ-(4,5-бензинданил-6)-масляную к-ту (**XVI**), выход 85%, т. пл. 170—171° (из бзл.). 1,2 *г* **XVI** обрабатывают 2,5 *г* PCl_5 и 5 *мл* $SnCl_4$ в C_6H_6, аналогично **XII**, и получают 1,2,3,4-тетрагидро-9,10-циклопентенфенантренон-1 (**XVII**), выход 90%, т. пл. 133—134° (из CH_3OH). 0,47 *г* **XVII** восстанавливают по Клемменсену, полученный 1,2,3,4-тетрагидро-9,10-циклопентенфенантрен дегидрируют над 0,1 *г* Pt/C в **Vа**, выход 60%, т. пл. 142—143° и 153—154°; ТНБ, т. пл. 160—161° (из сп.). **Vв** получают аналогично **Vг** из 0,275 *г* **XVII** и CH_3MgJ в эфире с последующей циклизацией полученного продукта в присутствии 3 капель $POCl_3$ и дегидрированием над 0,07 *г* Pt/C; выход **Vв** 46%, т. пл. 124—125° (из сп.); ТНБ, т. пл. 170—171° (из сп.). Приведены данные УФ-спектров **IVа, б, VIа, б, IX, XII, XIII, XIV, XVI, XVII** и ИК-спектров **IVа, б, Vа — г, VIб, XII, XIII, XVI** и **XVII**. Н. Г.

V а R и R′=H
б R=CH₃, R′=H
в R=H, R′=CH₃
г R и R′=CH₃

22437. Синтезы 2,9-диметил-, 2,9,3′-триметил-, и 2,9,2′,4′-тетраметил-3,4-бензфенантрена. Лакхумна, Гаинд, Мукхерджи (Syntheses of 2,9-dimethyl-, 2,9,3′-trimethyl-, and 2,9,2′,4′-tetramethyl-3,4-benzphenanthrene. Lakhumna Ishwar Chandra, Gaind V. S., Mukherji S. M.), Current Sci., 1954, **23**, № 5, 159—160 (англ.)

Предложенный ранее метод получения 3,4-бензфенантрена (РЖХим, 1955, 26180) применен для синтеза 2,9-диметил-(**I**), 2,9,3′-триметил-(**II**) и 2,9,2′,4′-тетраметил-3,4-бензфенантрена (**III**). Формилированием 4-метилтетралона-1 получают 2-оксиметил-4-метилтетралон-1 (**IV**), выход 80%, т. кип. 145—146°/6 *мм*. **IV** при действии $CH_2=CHCH_2J$ с последующим гидролизом 5%-ным KOH при 50—55° (см. ссылку выше) дает 2-аллил-4-метилтетралон-1 (**V**), т. кип. 140—142°/2 *мм*, n_D^{35} 1,5372; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205—206°. Взаимодействием **V** с абс. C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ получают 2-(β-метил-β-фенил)-этил-4-метилтетралон-1 (**VIа**), выход 64%, т. кип. 208—210°/1 *мм*. Аналогично из **V** и толуола синтезирован 2-[β-метил-β-(*n*-толил)]-этил-4-метилтетралон-1 (**VIб**), выход 64,6%, т. кип. 198—202°/1 *мм*. n_D^{31} 1,5582; из **V** и *м*-ксилола получен 2-[β-метил-β-(*м*-ксилил)]-этил-4-метилтетралон-1 (**VIв**), выход 62%, т. кип. 218—222°/*мм*. Строение **VIб** и **VIв** доказано окислением щел. р-ром $KMnO_4$. Восстановлением по Понндорфу из **VI а — в** получают соответствующие карбинолы (**VII а—в**) (последовательно указан выход в % и т. кип. в °С/*мм*): 83, 196—200/2; 83%, 204—210/3, $n_D^{33,6}$ 1,5544; 80, 210—212/3, $n_D^{34,8}$ 1,5563). **VIIа** при действии конц. H_2SO_4 циклизуется в 2,9-диметил-1,2,9,10,11,12-гексагидро-3,4-бензфенантрен (**VIIIа**), выход 85%, т. кип. 206—210°/2 *мм*; аналогично из **VIIб** получено гексагидропроизводное (**VIIб**), выход 80%, т. кип. 200—202°/3 *мм*, $n_D^{33,6}$ 1,5734, а из **VIIв** — гексагидропроизводное (**VIIIв**), т. кип. 198—200°/2 *мм*, n_D^{33} 1,5738. Дегидрированием **VIII а—в** над 30%-ным Pd / C (300—320°, 4 часа) получают соответственно **I**, т. пл. 130°; пикрат, т. пл. 162°; **II**, т. пл. 91°; пикрат, т. пл. 140°; **III**, т. кип. 200—205°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 150°. В. Т.

VIII
а R′=R″=R‴=H
б R′=R‴=H, R″=CH₃
в R′=R‴=CH₃, R″=H

22438. Синтез некоторых сильно сопряженных веществ для канцерологических исследований. Бу у Хой, Эккерт (Synthese de quelques molecules fortement conjuguees pour les recherches cancerologiques. Buu-Hoi Ng. Ph., Eckert Bernard), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8—9, 1119—1124 (франц.)

В связи с теориями о зависимости канцерогенных свойств в-в от наличия в них системы сопряженных двойных связей синтезированы 3-стирилпирен (**I**), 1,2-дифенил-1-(3-пиренил)-этилен (**II**), XCH=C(CN)Ar (**III**), где X = 3-пиренил, 1-α-нафтил-2-(3-пиренил)-акрилонитрил (**IV**), XCH=C(CN)Ar (**V**), где X = 5-аценафтил, 1,4-бис-(4-метил-β-цианстирил)-бензол (**VI**), $ArCH=C(CN)C_6H_4C(CN)=CHAr$ (**VII**), 5-(2, 4, 6-тринитростирил)-аценафтен (**VIII**). Все полученные в-ва лишены канцерогенных свойств. К эфирному р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (**IX**) (из 1 *г* Mg и 5 *г* $C_6H_5CH_2Cl$) прибавляют 5 *г* формилпирена (**X**), нагревают 30 мин., выделяют образовавшийся карбинол, который дегидратируют нагреванием с HCOOH, получают **I**, выход 70%, т. кип.

275—280°/1 *мм*, т. пл. 156° (из CH_3COOH). К р-ру **IX** (из 1 *г* Mg и 5,3 *г* $C_6H_5CH_2Cl$) прибавляют 5 *г* 3-бензоилпирена, нагревают 30 мин. и выделяют **II**, выход 70%, т. кип. 290—300°/0,5 *мм*, т. пл. 168° (из сп.-бзл.). К р-ру 1 *г* **X** и 0,4 *г* $C_6H_5CH_2CN$ в спирте при 60° прибавляют при перемешивании несколько капель 20%-ного NaOH, отделяют осадок **III** ($Ar{=}C_6H_5$), выход 90%, т. пл. 202° (из бзл.). Аналогично получены **IV**, т. пл. 232° (из бзл.), и другие **III** (перечисляются Ar, выход в %, т. пл. в °С): *п*-$CH_3C_6H_4$, 95, 204 (из ксилола); *о*-$CH_3C_6H_4$, 70, 161 (из бзл.); 2,5-ксилил,—, 187 (из бзл.); *п*-FC_6H_4, —, 256 (из ксилола); *п*-ClC_6H_4, —, 275 (из ксилола); 2,4-$Cl_2C_6H_3$,—, 223 (из бзл.). Также из 5-формилаценафтена (**XI**) получены **V** (те же показатели): C_6H_5, 90, 124 (из сп.); *о*-$CH_3C_6H_4$, 75, 125 (из CH_3OH); *п*-$CH_3C_6H_4$, 90, 125 (из сп.); *п*-ClC_6H_4, —, 208 (из бзл.-сп.); *п*-BrC_6H_4, —, 209 (из бзл.-сп.); *п*-JC_6H_4,—, 200 (из сп.); *п*-$NO_2C_6H_4$,—, 231 (из бзл.). К спирт. р-ру 1 моля терефталевого альдегида и 2 молей *п*-толилацетонитрила прибавляют несколько капель 20%-ного NaOH, отделяют **VI**, выход колич., т. пл. 265° (из бзл.). Аналогично из 1 моля *п*-ксилилендицианида и 2 молей *о*-ClC_6H_4CHO получен **VII**, Ar=*о*-ClC_6H_4, выход 90%, т. пл. 270° (из ксилола), и соответственно другие **VII** (указаны Ar и т. пл. в °С (из $C_6H_5NO_2$): *п*-ClC_6H_4, 285; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 301; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 250. Нагревают р-р **XI** и 2,4,6-тринитротолуола в C_6H_6 в присутствии пиперидина, выделен **VIII**, т. пл. 246° (из бзл.). Я. К.

22439. Перегруппировка алкильных производных 2-винил-2,3-дигидрофурана в карбонилпроизводные циклопентена-1. Виман, Ле Тхи Тхуан (Réarrangement des dérivés alcoylés du vinyl-2 bihydro-2,3 furanne en produits cyclopentène 1-carbonylés. Wiemann Joseph, Le Thi Thuan m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 503—505 (франц.)

Установлено строение карбонилсодержащих соединений, образующихся при изомеризации в сильно ионизированной среде 2,3,3,5-тетраметил-2-изобутенил-(**I**) и 2-пропенил-3-метил-(**II**)-2,3-дигидрофуранов, полученных восстановлением кротонового альдегида и окиси мезитила. Смесь 20 *г* **I** с 2 *мл* 90%-ной CH_3COOH нагревают 24 часа при 50° в атмосфере N_2 и получают 1,3,3,4,4-пентаметил-2-ацетилциклопентен-1, выход 16 *г*, т. кип. 96—100°/14 *мм*, семикарбазон, т. пл. 165—166°. Смесь 20 *г* **II** с 10 *г* $CuSO_4$ нагревают 24 часа при 140°, продукт разгоняют на фракции: **а**), выход 6,5 *г*, т. кип. 58—60°, n_D^{18} 1,472, и **б**), выход 3,5 *г*, т. кип. 61—63°, n_D^{18} 1,465; строение альдегидов, составляющих **а** и **б**, установлено каталитич. гидрированием и окислением Ag_2O, причем из **а** получены 2-*транс*-диметил-3-*цис*-циклопентилметанол (**III**), т. кип. 82—83°/11 *мм*, d_4^{18} 0,897, n_D^{18} 1,450, фенилуретан, т. пл. 85—86°, и к-та, гидрированием которой получена к-та, соответствующая **III**; амид, т. пл. 172,5—173,5°; из **б** получен 2-*цис*-диметил-3-*цис*-циклопентилметанол (**IV**), т. кип. 85—86°/10 *мм*, d_4^{18} 0,918, n_D^{18} 1,460, фенилуретан, т. пл. 91—92°, и к-та, гидрированная в к-ту, соответствующую **IV**, амид, т. пл. 150—151°. При добавлении HCN к щел. или кислому р-ру 5-окси-2-пропенил-3-метилтетрагидрофурана получены производные, соответствующие продуктам присоединения HCN к изомеру **III**, содержащему в положении 1 карбонильную группу. Предложен механизм изомеризации алкильных производных 2-винил-2,3-дигидрофуранов. Д. В.

22440. Влияние конфигурации некоторых ненасыщенных 1,4-дикетонов на их активность в реакции присоединения, сопровождающейся циклизацией. Луц, Бауер (The effect of configuration of certain unsaturated 1,4-diketones on addition-cyclization reactivity. Lutz Robert E., Bauer Carl R.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 2, 324—327 (англ.)

Замечено, что некоторые *цис*-дибензоилэтилены легче фуранизируются под действием к-т, чем соответствующие *транс*-изомеры, даже и в тех случаях, когда *цис*-изомеры более устойчивы, чем *транс*-формы. При действии 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,001 *мл* конц. H_2SO_4 на 0,1 *г* *цис*-дибензоилстирола (**I**) получается 90% 1,2,3-трифенил-4-ацетоксифурана, в то время как *транс*-изомер при тех же условиях не изменяется. Обработка 0,1 *г* **I** в CH_3COOH р-ром HBr в CH_3COOH дает 87% β-бромтрифенилфурана, т. пл. 123—127°. *Транс*-изомер дает тот же результат. Р-ция в $(CH_3CO)_2O$ не проходит. Более устойчивый *транс*-бромдибензоилстирол (**II**) получен из *цис*-изомера (**III**) при действии солнечного света на р-р 0,1 *г* **III** в 3 *мл* ацетона в присутствии следов иода. Выход **II** 65%, т. пл. 151—152° (из сп.). При восстановлении **II** или **III** Zn+CH_3COOH получается 2,3,5,-трифенилфуран и $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)COC_6H_5$. **II** при действии смеси CH_3COOH-H_2SO_4 (3:0,001) дает 2,3,5-трифенил-5-ацетокси-4,5-дигидрофуранон-4 с выходом 59%. **III** в р-цию не вступает. *Цис*-дибензоилдибромэтилен в аналогичных условиях, но при 100°, дает масло, *транс*-изомер в тех же условиях в р-цию не вступает. Г. Г.

22441. Получение вторичных аминов восстановлением шиффовых оснований. II. Фурфурилиден- и фурфурил-*о*-анизидин. Хонзаль, Варгазон, Хан (Pripravlijanje sekundarnih amina redukcijom Schiffovih baza. II. O furfuriliden- i furfuril-*o*-anisidinu. Hansal R., Vargazon D., Hahn V.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 1, 33—36 (хорв.; рез. англ.)

Смешивают 12,4 *г* *о*-анизидина и 9,6 *г* фурфурола и через 2 часа перегонкой выделяют фурфурилиден-*о*-анизидин (**I**), выход 58%, т. кип. 177—178°/12 *мм*, и 2-ди-(2'-метоксифениламино)-метилфуран, выход 13%, т. пл. 48—49° (из петр. эф.). Восстановлением 10,1 *г* **I** действием 8,5 *г* Mg-стружки и 130 *мл* CH_3OH (см. сообщение I РЖХим, 1955, 48928) получен фурфурил-*о*-анизидин (**II**), выход 57%, т. пл. 170—172°/12 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 132—133° (из ацетона); пикрат, т. пл. 135—136° (из бзл.). Нагреванием 0,5 *г* **II** и 0,5 *г* фенилизотиоцианата получена N-фенил-N'-(*о*-метоксифенил)-N'-фурфурилтиомочевина, выход 84%, т. пл. 81—81,5° (из сп.). Х. Г.

22442. Дегидрогенизация 3-аминофлаванона. Симидзу, Накадзава (3-Aminoflavanoneの脫水素化。清水正夫，中澤信二），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 5, 522—523 (япон.; рез. англ.)

Показано, что 3-аминофлаванон (**I**) не дегидрогенизируется при действии Pd-черни с разб. р-ром NaOH, H_2SO_4, коричной к-ты или хлоранила. Восстановлением 2,5 *г* 3-изонитрозофлаванона (**II**) в 60 *мл* лед. CH_3COOH 5 *г* $SnCl_2$ и 10 *мл* конц. HCl получено 1,8 *г* **I**, т. пл. 137—137,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 185—186°, **I**·HCl, т. пл. 187—190°. Из 14,25 *г* флаванона, 22,8 *г* амилнитрита и 1,43 *г* конц. HCl получено 5,5 *г* **II**, т. пл. 173—174° (разл.; из бзл.). 0,7 *г* **I** и 20 *мл* 2 н. H_2SO_4 нагревали 30 час. до 100°, получен 2-фенилбенз-γ-пирон, т. пл. 168° (из CH_3OH). Из 2,3-дигидрокверцетина (0,2 *г*) и 20 *мл* 2 н. H_2SO_4 (нагревание 30 час. 100°) получен кверцетин (0,2 *г*); пентацетат, т. пл. 195°. С. И.

22443. Окисление ядра флавонов и родственных соединений. Часть XLVI. Синтезы в ряду приметина. Ахлувалия, Гупта, Мурти, Сешадри (Nuclear oxidation in flavones and related compounds. Part XLVI. Synthesis in the primetin series. Ahluwalia V. K., Gupta D. S., Mur-

ti V. V. S., Seshadri T. R.) Proc. Indian Acad. Sci., 1953, **A38**, № 6, 480—494 (англ.)

Для получения высших аналогов приметина (5,8-диоксифлавона) (I) 5-оксифлавоны, содержащие 2 или 3 OH- (или CH_3O)-группы в боковом ядре, окисляют щел. персульфатом. 5-Окси-3′, 4′, 5′-триметоксифлавон (II) синтезирован конденсацией γ-резацетофенона (III) с ангидридом (IV) триметилгалловой к-ты (V) и ее Na-солью (VI); при этом были исследованы различные условия гидролиза продукта конденсации (ПК). Так, при кипячении со спирт. щелочью образуется главным образом 3-ацильное производное (АП), которое может быть затем деацилировано в II. Непосредственный гидролиз ПК при помощи Na_2CO_3 приводит к II с удовлетворительным выходом. При встряхивании ПК с эфиром и 10%-ным р-ром Na_2CO_3 образуется смесь АП и II, которую можно разделить благодаря значительной растворимости АП в смеси спирт-ацетон. II синтезирован также конденсацией 2-окси-6-метоксиацетофенона (VII) с хлорангидридом V (VIII) в присутствии безводн. C_5H_5N. Полученный 2-триметилгаллоилокси-6-метоксиацетофенон (IX) действием KOH в C_5H_5N (с $NaNH_2$ в толуоле р-ция не идет) превращают в 2-окси-6,3′, 4′,5′-тетраметоксидибензоилметан (X), а затем в II. 5-Окси-3,4-диметоксифлавон (XI) также получен конденсацией по Аллану-Робинсону. Окисление XI $K_2S_2O_8$ в р-ре C_5H_5N приводит к незначительному кол-ву 5,8-диокси-3′,4′-диметоксифлавона (XII); II не окисляется вовсе. Авторы объясняют это наличием водородной связи, между 5-OH- и CO-группой, снижающей активность положения 8. I и его аналоги синтезированы окислением 8-оксипроизводных. Необходимый для синтеза 8-оксифлавона (XIII) 2,3-диоксиацетофенон (XIV) получен по схеме: *o*-ванилин → *o*-ванилиновая к-та → *o*-вератровая к-та → 2,3-диметоксибензоилацетоуксусный эфир (XV) → 2,3-диметоксиацетофенон (XVI) → XIV. Конденсация XIV с $(C_6H_5CO)_2O$ (XVII) и C_6H_5COONa (XVIII), последующий гидролиз спирт. р-ром KOH и диацилирование приводят к XIII. I получен окислением XIII с выходом 15%. 8-окси-3′,4′-диметокси-(XIX) и 8-окси-3′,4′,5′-триметоксифлавон (XX) получены конденсацией XIV с ангидридом (XXI) и Na-солью (XXII) вератровой к-ты и, соответственно, с IV и VI. Окислением XIX и XX получены XII и 5,8-диокси-3′, 4′, 5′-триметоксифлавон (XXIII). Тщательно смешанные III, IV и VI (3 *г* : 24 *г* : 6 *г*) нагревают в вакууме 4—5 час. при 180°. ПК обрабатывают различными методами. А. ПК кипятят 20 мин. с водно-спирт. р-ром KOH (8 *г* в 150 *мл*), спирт отгоняют в вакууме, к остатку добавляют воду и пропусканием CO_2 осаждают 5-окси-3′,4′,5′-триметокси-3-триметилгаллоилфлавон (XXIV), выход 1,5 *г*, т. пл. 147—148° (из сп.). XXIV кипятят 4 часа с 10%-ным водно-спирт. р-ром Na_2CO_3 для отделения АП и получают II, т. пл. 194—195° (из сп.). Б. Суспензию сырого ПК в 50 *мл* спирта кипятят 4 часа с 100 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3, подкисляют разб. HCl и отделяют смесь II и V. После обработки смеси р-ром $NaHCO_3$ отфильтровывают II, выход 1,1 *г*. В. ПК встряхивают 24 часа с 200 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и 100 *мл* эфира; из эфирного р-ра, промытого $NaHCO_3$ и водой, выделяют II с примесью АП. 0,8 *г* II метилируют 1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (50 *мл* ацетона, 3 *г* K_2CO_3, 15 час.), добавляют 0,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и кипятят еще 17 час., получают 5,3′,4′, 5′-тетраметоксифлавон (XXV), т. пл. 148—149° (из водн. сп.). 1 *г* II растворяют при нагревании в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, постепенно добавляют при охлаждении 15 *мл* HJ (*d* 1,7), кипятят 2,5 часа и получают 5, 3′, 4′, 5′-тетраоксифлавон, выход 0,6 *г*, т. разл. 310—312° (из ацетона-сп.); тетраацетильное производное, т. пл. 225—226°. 0,5 *г* VII, VIII (из 2 *г* V и $SOCl_2$) и 6 *мл* C_5H_5N нагревают на водяной бане 1 час, добавляют разб. HCl (0°), осадок извлекают эфиром, получают IX, выход 0,5 *г*, т. пл. 153—154° (из сп.). 1 *г* IX растворяют при нагревании в 10 *мл* C_5H_5N, встряхивают с 1,2 *г* KOH (40°), через 15 мин. подкисляют 100 *мл* 20%-ной CH_3COOH и отделяют X, выход 0,6 *г*, т. пл. 150—151° (из бзл.-петр. эф.). 1 *г* X, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *г* CH_3COONa кипятят 2 часа, разбавляют водой и отделяют XXV, выход 0,3 *г*. Аналогично II конденсацией III (3 *г*) с XXI и XXII (ПК обработан методом В) получен 5-окси-3′,4′-диметокси-3-вератроилфлавон (XXVI), выход 1 *г*, т. пл. 142—143° (из сп.). XXVI кипятят с 10%-ным водно-спирт. р-ром Na_2CO_3 и выделяют XI, т. пл. 165—166° (из сп.). XI метилируют $(CH_3)_2SO_4$ (40 час.) и получают 5,3′, 4′-триметоксифлавон, т. пл. 139—140° (из водн. сп.). 5,3′,4′-триоксифлавон получен из 2 *г* XI описанным выше методом (кипятят 4 часа), выход 0,8 *г*, т. разл. 278—280° (из CH_3OH). Р-р 1,2 *г* $K_2S_2O_8$ в 100 *мл* воды добавляют в течение 2 час. к р-ру 0,8 *г* XI в 25 *мл* водн. р-ра 2 *г* KOH и 25 *мл* C_5H_5N, перемешивают 4 часа, через 36 час. подкисляют HCl (к-той), извлекают эфиром неизмененный XI, добавляют 15 *мл* конц. HCl, нагревают 20 мин. (100°) и извлекают эфиром XII, выход 80 *мг*, т. разл. 240° (из этилацетата). К р-ру 0,15 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в р-ре C_2H_5ONa (0,15 *г*-атома Na в 21 *мл* сп.) при охлаждении добавляют р-р 2,3-диметоксибензоилхлорида (XXVII) (0,075 моля в 105 *мл* эф.), через 30 мин. добавляют 10,05 *мл* р-ра C_2H_5ONa, 50 *мл* р-ра XXVII еще через 30 мин. вторично добавляют те же кол-ва C_2H_5ONa и XXVII, оставляют на 16 час. при охлаждении и отделяют Na-соль XV, которую кипятят 8 час. с избытком 33%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром, получают XVI, выход 4 *г*, т. кип. 143—144°/14 *мм*; оксим, т. пл. 96—97° (из сп.). 1 *г* XVI в 8 *мл* CH_3COOH кипятят 5 час. с 8 *мл* HBr (*d* 1,5) (Backer, Smith, J. Chem. Soc., 1936, 346) и выделяют XIV, выход 0,6 *г*, т. пл. 97—98° (из водн. CH_3OH). 3,5 *г* XIV конденсируют с 30 *г* XVII и 8 *г* XVIII (10 час., 180—185°, в вакууме). ПК обрабатывают по методу А (15 *г* KOH в 15 *мл* воды и 150 *мл* сп., 20 мин.) и выделяют 8-окси-3-бензоилфлавон, выход 3,5 *г*, т. пл. 223—224° (из бзл.), который гидролизуют 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и получают XIII, выход 1,7 *г*, т. пл. 249—250° (из сп.); ацетат XIII, т. пл. 142—143° (из бзл.-петр. эф.); метиловый эфир XIII, т. пл. 199—200° (из водн. сп.). К щел. р-ру 1,5 *г* XIII (2,25 *г* NaOH в 50 *мл* воды) добавляют по каплям 1,5 *г* $K_2S_2O_8$ в 40 *мл* воды (15—20°), оставляют на 16 час., подкисляют HCl (к-той), фильтруют, фильтрат извлекают эфиром; добавляют 0,2 *г* $NaHSO_3$ и 25 *мл* конц. HCl, нагревают 15 мин. при 75—80°, извлекают эфиром и получают I, выход 0,2 *г*, т. пл. 227—229° (из этилацетата-бзн.). Из 5,6 *г* XIV конденсацией с XXI и XXII после обработки, описанной для XIII, получают 8-окси-3-вератроил-3′,4′-диметоксифлавон, выход 5 *г*, т. пл. 134—135° (из бзл.-этилацетата), гидролиз которого приводит к XIX, выход 2,1 *г*, т. пл. 254—255° (из CH_3OH-этилацетата); ацетат, т. пл. 174—175° (из этилацетата); метиловый эфир XIX, т. пл. 148—149° (из CH_3OH). Гидролизом XIX (0,2 *г*) HJ в $(CH_3CO)_2O$ получен 8,3′,4′-триоксифлавон, выход 0,15 *г*, т. пл. 275—276° (из этилацетата-ацетона); триацетат, т. пл. 213—214° (из этилацетата-CH_3OH). 1,5 *г* XIX в щел. р-ре (1 *г* NaOH в 50 *мл* воды) окисляют $K_2S_2O_8$, (2,3 *г* в 30 *мл* воды), как описано для XIII, и выделяют XII, выход 0,15 *г*. 3,5 *г* XIV конденсируют с IV (32 *г*) и VI (8 *г*), обрабатывают как описано выше и выделяют XX, без примеси АП, выход 1,3 *г*, т. пл. 228—230° (из этилацетата-ацетона); ацетат, т. пл. 194—195°; метиловый эфир, т. пл. 189—190° (из CH_3OH). 8,3′, 4′, 5′-тетраоксифлавон получен гидролизом XX (0,15 *г*), выход 0,1 *г*, т. пл. 320—322° (из этилацетата-CH_3OH); тетраацетат, т. пл. 200—201° (из этилацетата). 1 *г* XX

окисляют, как описано выше (1,5 *г* $K_2S_2O_8$ в 35 *мл* воды), и выделяют **XXIII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 255° (из этилацетата-ацетона). Часть **XLV** см. РЖХим, 1955, 7463 И. Л.

22444. Окисление ядра флавонов и родственных соединений. Часть XLVII. Новый синтез фраксетина и 4-метилфраксетина. Агхорамурти, Сешадри (Nuclear oxidation in flavones and related compounds. Part XLVII. A new synthesis of fraxetin and a synthesis of 4-methylfraxetin. Aghoramurthy K., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3065—3067 (англ.)

Разработан метод синтеза фраксетина (**I**) и 4-метилфраксетина (**II**). 8-Ацетил-7-метоксикумарин (**III**) и 8-ацетил-7-метокси-4-метилкумарин (**IV**) окисляют $K_2S_2O_8$. Полученные 6-оксипроизводные (**V** и **VI** соответственно) превращают в 8-ацетил-6,7-диметоксикумарин (**VII**) и 8-ацетил-6,7-диметокси-4-метилкумарин (**VIII**), диметилируют в положении 7 и окисляют действием H_2O_2. **VIII** получен также из 8-ацетил-4-метилумбеллиферона (**IX**) окислением $K_2S_2O_8$ с последующим метилированием. Попытки метилировать 8-ацетил-6,7-диокси-4-метилкумарин (**X**) только в положение 6 не удались. Строение 8-ацетил-7-окси-6-метокси-4-метилкумарина (**XI**), имеющего т. пл. 193—194° вместо указанной ранее 250° (Baker, Evans, J. Chem. Soc., 1938, 374), доказано превращением его в **II**, а также в 6,7,8-триокси-(**XII**) и 6,7,8-триметокси-4-метилкумарин (**XIII**). 11 *г* **IV** нагревают 1 час при 100° со 100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, добавляют при 10° за 6 час. 300 *мл* 5%-ного р-ра $K_2S_2O_8$, через 24 часа подкисляют по конго, фильтруют и фильтрат экстрагируют эфиром. Водн. слой нагревают 2 часа с 80 *мл* конц. HCl и 2 *г* Na_2SO_3, выход **VI** 4 *г*, т. пл. 242—243° (из водн. сп.). **VI** метилируют действием $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне и получают **VIII**, т. пл. 115—116° (из сп.). Р-р 1 *г* **VIII** в 6 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,8) выдерживают 24 часа при 30°, выливают в воду и отделяют **XI**, т. пл. 193—194° (из сп.). К р-ру 1 *г* **XI** в 6 *мл* 1 н. NaOH добавляют при 0° 30 *мл* 20%-ной H_2O_2; через 1 час отделяют **II**, выход 0,5 *г*, т. пл. 260—261° (из сп.-бзл.); диацетат, т. пл. 220—221° (из сп.-бзл.). 10 *г* **IX** окисляют действием $K_2S_2O_8$, как описано для **IV**, выход **X** 2 *г*, т. пл. 220—222° (из сп.). Аналогично из 2,2 *г* **III** получают 0,8 *г* **V**, т. пл. 196—197° (из сп.) и метилируют, как выше; т-ра плавления образовавшегося **VII** 94—95° (из водн. сп.). 0,6 *г* **VII** деметилируют действием 2,5 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,8) и выделяют 8-ацетил-7-окси-6-метоксикумарин, выход 0,4 *г*, т. пл. 180° (из сп.), окислением которого H_2O_2 получают **I**, выход 0,2 *г*, т. пл. 227—228° (из сп.-бзл.); диацетат, т. пл. 192—193° (из сп.-бзл.). 0,5 *г* **III** деметилируют действием 2,5 *мл* H_2SO_4 и получают 0,2 *г* 8-ацетил-7-оксикумарина, т. пл. 167° (из сп.). 0,5 *г* **II** в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час с 10 *мл* HJ (*d* 1,7) и выделяют **XII**, т. пл. 278° (разл., из сп.-бзл.); триацетат, т. пл. 143° (из сп.-бзл.). **XIII**, т. пл. 114° (из водн. сп.). И. Л.

22445. Окисление ядра флавонов и родственных соединений. Часть XLVIII. Флаваноны. Дасс, Раджагопалан, Сешадри (Nuclear oxidation in flavones and related compounds: Part XLVIII — Flavanones. Dass Ishwar, Rajagopalan D., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) 14, № 7, 335—337 (англ.)

Продолжено исследование процессов окисления флавонов. Окислением надсерной к-той в щел. среде 5-окси-7-метокси-(**I**) и 5-окси-7,4'-диметокси-(**II**) флаванонов получены соответствующие 5,6-диоксифлаваноны (**III**) и (**IV**), которые метилированием $(CH_3)_2SO_4$ превращены в 2-окси-4,5,6-триметокси-(**V**) и 2-окси-4,5,6,4'-тетраметокси-(**VI**) халконы, циклизованные нагреванием с H_2SO_4 в 5,6,7-триметокси-(**VII**) и 5,6,7,4'-тетраметокси-(**VIII**) флаваноны. Образование **III** и **IV** показывает, что **I** и **II** окисляются в промежуточные хинолхалконы (**IXа** и **б**), последующее замыкание которых приводит к получению более устойчивых 6-, а не менее устойчивых 8-оксипроизводных флаванона. К р-ру 1 *г* **I** в смеси 16 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 15 *мл* пиридина прибавляют по каплям в течение 3 час. при 15—20° р-р 1,3 *г* $K_2S_2O_8$ в 50 *мл* воды, размешивают 30 мин., охлаждают льдом, подкисляют HCl, отделяют осадок, р-р извлекают эфиром, добавляют 0,5 *г* $NaHSO_3$ и конц. HCl (30 *мл* на 100 *мл* р-ра), нагревают 30 мин. при 85—90° и получают **III**, выход 0,2 *г*, т. пл. 248—249° (разл.; из этилацетата). Р-р **III** в ацетоне кипятят 10 час. с 2 молями $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 и получают **V**, т. пл. 132—133° (из CH_3OH). Кипятят **V** с 4%-ным спирт. р-ром H_2SO_4 в течение 20 час., отгоняют спирт, разбавляют водой и получают **VII**, т. пл. 162° (из CH_3OH). Аналогично из 1 *г* **II** в смеси 15 *мл* 4%-ного р-ра NaOH, 8 *мл* пиридина и 2 *г* $K_2S_2O_8$ в 100 *мл* воды получают **IV**, выход 0,2 *г*, т. пл. 235—236° (из этилацетата); **VI**, т. пл. 140—142° (из CH_3OH); **VIII**, т. пл. 124—125° (из сп.). Д. В.

IX а R=H, б R=OH

22446. Две простые циклические перекиси. Криге, Паулиг (Zwei einfache cyclische Peroxyde. Criegee Rudolf, Paulig Gerhard), Chem. Ber., 1955, 88, № 5, 712—716 (нем.)

При окислении 1,1,3,3-тетраметилпропандиола-1,3 (**I**) 80%-ной H_2O_2 получена соответствующая *бис*-гидроперекись $(CH_3)_2C(OOH)CH_2C(OOH)(CH_3)_2$ (**II**) и циклич. перекись с O—O-группой в цикле, 3,3,5,5,-тетраметил-1,2-диоксациклопентан (**III**). Окислением 1,1,4,4-тетраметилбутандиола-1,4 (**IV**) в тех же условиях получить циклич. перекись не удалось, но применяя 50%-ную H_2O_2 в р-ре H_2SO_4 при 60—65° получают *бис*-гидроперекись $(CH_3)_2C(OOH)(CH_2)_2C(OOH)(CH_3)_2$ (**V**) и 3,3,6,6-тетраметил-1,2-диоксациклогексан (**VI**). При действии тетраацетата Pb (**VII**) **II** переходит в **III**, а **V** в **VI**. Как **III**, так и **VI** очень стойки и в малых кол-вах могут быть перегнаны при 760 *мм* без разложения. **III** быстрее окисляет NaJ, чем **VI**; обе перекиси значительно более реакционноспособны, чем сходная с ними по строению ди-*трет*-бутилперекись; вследствие циклич. строения перекисные группы в **III** и **V** более доступны, чем в соответствующих алифатич. соединениях. К 1 молю **I** добавляют при охлаждении льдом 20 молей 80%-ной H_2O_2 (d^{18} 1,341) и, постепенно доводя до ~20°, выдерживают смесь в течение 4—5 суток. Добавляют 1 *л* воды, петр. эфиром (30—40°) извлекают **III**, выход 31%, т. кип. 46°/25 *мм*, т. пл. 14°, n_D^{20} 1,4081, d_4^{20} 0,8890. Все работы с конц. H_2O_2 до ее разбавления водой ведутся за прочной защитной стеной. Водн. слой содержит **II**, последнюю в виде 80%-ного продукта извлекают посредством CH_2Cl_2, *бис*-*n*-нитробензоат-**II**, т. пл. 144—146° (разл. из CH_3OH). 14 *г* **II** в 45 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при перемешивании при 30° к суспензии 40 *г* **VII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH (выделение O_2), смесь нейтрализуют 2 н. NaOH до выпадения $Pb(OH)_2$, извлекают **III** эфиром, выход 4—4,5 *г*. Р-р 29,2 *г* **IV** в 62 *мл* 50%-ной H_2O_2 прибавляют (20 мин., 55—60°) к смеси 62 *мл* 50%-ной H_2O_2 и 87 *мл* 70%-ной H_2SO_4, через 30 мин. (60°) охлаждают до 0°, разбавляют 3-кратным кол-вом воды и петр. эфиром, экстрагируют **IV**, выход 28%, жидкость с запахом, напоминающим

III *n*=1, VI *n*=2

ментол, т. кип. 44—45°/11 *мм*, т. пл. —26°, n_D^{20} 1,4251, d_4^{20} 0,9062. Из 17,8 *г* V, 350 *мл* лед. CH_3COOH и 45 *г* VII получают, как это описано для III, 47% VI. Для приготовления V в больших кол-вах 14,6 *г* IV в 57 *мл* 50%-ной H_2O_2 (d^{18} 1,200) перемешивают при охлаждении с 45,5 *мл* 70%-ной H_2SO_4, а затем еще 40 мин. при 25—30°. Разбавляют водой и получают V, выход 59%, т. пл. 105° (из бзл.). УФ-спектры III и V дают малохарактерные кривые, обычные для других перекисей. ИК-спектры имеют полосы около 11,5 μ, характерные для дитретичных перекисей. Б. М.

22447. Синтез β-тиенилацетилена. Трояновский (Synthèse du β-thiénylacétylène. Troyanowsky Clément), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 424—426 (франц.)

Синтез β-тиенилацетилена (I) осуществлен по схеме: тиофен (II) → 2,3,5-трибромтиофен (III) → 3-бромтиофен (IV) → метил-(3-тиенил)-карбинол (V) → 3-винилтиофен (VI) → 3-(1,2-дибромэтил)-тиофен (VII) → I. Переход от II к III осуществляют, как описано раньше (Steinkopf и др., Lebigs Ann. Chem. 1934, 512, 136). Mg-производные III не растворимы в эфире, вследствие чего р-цию ведут в присутствии C_2H_5Br, применяя значительный избыток Mg, и при гидролизе наряду с IV получают 2,3- (VIII) и 2,4-дибромтиофен (IX), которые после аналогичной обработки превращаются в IV. Образующееся в тех же условиях Mg-производное IV при действии CH_3CHO дает V, дегидратация последнего приводит к VI. Одновременно с этим вследствие межмолекулярной р-ции окисления-восстановления V образуются с выходом 30% 3-этилтиофен и 3-ацетилтиофен (X). Последний при действии PCl_3Br_2 дает 3-(α-бромвинил)-тиофен (XI) с незначительным выходом. I наряду с XI образуется при действии на VII р-ра K в этиленгликоле (XII). В случае применения в качестве р-рителя этилцеллосольва (XIII) происходит образование XI и 1-(α-этоксиэтил)-1-(β-тиенил)-этилена (XIV), в этиловом спирте образуется только XI. Cu-производное I (XV) при действии $K_4[Fe(CN)_6]$ дает 1,4-ди-(β-тиенил)-бутадиин (XVI). К р-ру 3 молей II в 100 *мл* $CHCl_3$ при охлаждении водой добавляют 9 молей Br_2, через 12 час. промывают 2 раза 10%-ным р-ром соды, нагревают до кипения с р-ром 4 молей C_2H_5OK, выливают в воду, $CHCl_3$-слой отделяют и перегонкой выделяют 2,5-дибромтиофен, т. кип. 100—107°/17 *мм*, и III, выход 75—85%, т. кип. 135—138°/17 *мм*. К 2,4 *г-атома* Mg добавляют р-р 0,6 моля III и 1,8 моля C_2H_5Br в 900 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, обрабатывают 5 н. HCl при охлаждении и после обычной обработки получают IV, выход 42%, т. кип. 156—158°, n_D^{15} 1,596, d_4^{20} 1,735, и с выходом 43% смесь VIII и IX, которая после аналогичной обработки дает IV, выход 78%. В тех же условиях из 0,25 моля IV и 0,75 моля C_2H_5Br в 800 *мл* абс. эфира получают Mg-производное IV, добавляют р-р 1 моля CH_3CHO в эфире, кипятят 0,5 часа, разлагают при охлаждении NH_4Cl, извлекают эфиром и получают V, выход 40—55%, т. кип. 98°/12 *мм*, n_D^{14} 1,549, d_4^{16} 1,188. К нагретой до 225—250° смеси $KHSO_4$ и 2—3 *г* бензофенона добавляют по каплям 0,2 моля V, дистиллат извлекают 2 раза 50 *мл* эфира, эфир отгоняют и получают VI, выход 55—60%, т. кип. 156—158°, 46—48°/15 *мм*, n_D^{15} 1,569, d_4^{15} 1,082, и X. т. пл. 57° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 114°; семикарбазон, т. пл. 173—174°. К р-ру 10 *г* VI в 25 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям р-р Br_2 в $CHCl_3$ до прекращения мгновенного обесцвечивания Br_2, $CHCl_3$ испаряют и получают VII, т. пл. 91,5—92° (из сп.). К суспензии 0,1 моля VII в 100 *мл* XII постепенно добавляют 30 *г* K, кипятят 30 мин., выливают в 500 *мл* воды и извлекают эфиром и получают I, выход 1 *г*, т. кип. 65—67°/60 *мм*, n_D^{15} 1,575, и XI, т. кип. 77—78°/15 *мм*. 16 *г* Br_2 прибавляют по каплям к р-ру 14 *г* PCl_3 в 100 *мл* CCl_4, охлаждают до 0°, добавляют 12,5 *г* X, оставляют на 2 часа, затем нагревают 2 часа при 60°, обычная обработка дает немного XI и X. Суспензию 0,1 моля VII в 50 *мл* XIII нагревают, добавляют 0,4 *г-атома* K, кипятят 1 час, после обычной обработки получают XIV, т. кип. 145—150°/15 *мм*, n_D^{14} 1,532. XV, полученное из 0,5 *г* I, перемешивают 6 час. с водн. р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$, фильтруют, осадок 2 раза кипятят с 25 *мл* ацетона, горячий р-р фильтруют, ацетон испаряют и получают XVI, выход 60%, т. пл. 110° (из сп.). Л. К.

22448. Изучение производных тиофена. I. Модификация синтеза тиофена и 2-бромтиофена. Хирао (チオフェン誘導體に關する研究. 第1報. チオフェン及び 2-ブロムチ オフェンの製造改良法. 平尾一郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 9, 1023—1024 (япон.; рез. англ.)

Изучена возможность производства тиофена по методу Филлипса и его модификации, предложенной Хакихама. Установлено, что при добавлении песка для сухой перегонки Na-соли янтарной к-ты и P_2S_3 выход тиофена повышается и становится возможным его промышленное получение. Для промышленного произ-ва 2-бромтиофена по методу Краузе в качестве р-рителя предложен эфир, что повышает выход до 76%. Г. К.

22449. Исследование некоторых тенилиденкетонов и их сравнение с аналогичными фурфурилиденкетонами. Палло, Делаво (Études de quelques thénilidènes cétones, comparaison avec les furfurylidènes cétones analogues. Pallaud Robert, Delaveau Françoise), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1220—1223 (франц.)

Показано, что 2-формилтиофен (I) легко конденсируется в присутствии спирт. р-ра NaOH или C_2H_5ONa с ароматич. или гетероциклич. кетонами (II) в соответствующие тенилиденкетоны (III). Этим путем синтезированы (указаны в-ва, выход в %, т. пл. в ° С): 2,5-дитенилиденциклопентанон, 45, 230—231; 2,6-дитенилиденциклогексанон, 49, 160; 2,7-дитенилиденциклогептанон (IV), 43, 154; 6-тенилиден-2-метилциклогексанон, 60, 155; 2,6-дитенилиден-4-метилциклогексанон, 83, 160; тенилиден-*n*-метилацетофенон (V), 75, 79; тенилиден-*n*-фенилацетофенон (VI), 51, 310 (разл.); тенилиден-α-нафтилкетон, 43, 68; тенилиден-β-нафтилметилкетон, 55, 98—99 и α-тенилиден-α-ацетотиенон, 90, 100—101. Эти соединения обнаруживают сходство с аналогичными производными фурфурола (см. РЖХим, 1954, 37663), не дают обычными методами карбонильных производных и при каталитич. гидрировании разлагаются с выделением H_2S. К спирт. р-ру 0,2 моля I и 0,1 моля II приливают при т-ре $< 10°$ спирт. р-р 2 *г* NaOH в 200 *мл* спирта или р-р C_2H_5ONa (из 4 *г* Na и 200 *мл* спирта), размешивают 2 часа, отделяют III и кристаллизуют его из смеси равных объемов спирта и этилацетата. При получении V применяют 6 *г* I и 8,4 *г* *n*-фенилацетофенона; при получении IV, V и VI размешивают 3 часа. Д. В.

22450. Металлирование пиррола, 1-метилпиррола и 1-фенилпиррола н-бутиллитием. Шерли, Гросс, Руссел (Metalation of pyrrole, 1-methylpyrrole, and 1-phenylpyrrole with *n*-butyllithium. Shirley David A., Gross Benjamin H., Roussel Philip A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 225—231 (англ.)

Осуществлено металлирование пиррола (I), 1-метилпиррола (II) и 1-фенилпиррола (III) *н*-бутиллитием (IV). При действии избытка IV и последующем карбоксилировании из I с небольшим выходом получена пиррол-

карбоновая-1 к-та (V); при уменьшении избытка IV выход V уменьшается. При действии небольшого избытка IV на II после карбоксилирования с удовлетворительным выходом получена 1-метилпирролкарбоновая-2 к-та (VI). При применении трехкратного избытка IV из II получена только 1-метилпирролдикарбоновая-2,5 к-та (VII). При металлировании III эквивалентным кол-вом IV и последующем карбоксилировании получена 1-фенилпирролкарбоновая-2 к-та (VIII) с т. пл. 188°, отличной от т. пл. 166°, указанной ранее (Pictet, Steinman, Ber., 1902, **35**, 2530). При нагревании выше т-ры плавления VIII отщепляет CO_2, образуя III. Приготовлены метиловый эфир и анилид VIII, т-ры плавления которых не отличаются от описанных ранее (см. ссылку выше). При повторении работы Пикте и Штейнмана из анилина (IX) и слизевой к-ты (X) получен анилид VIII, омыление которого привело к получению VIII с т. пл. 188°. Строение VIII доказано также синтезом путем ацетилирования III в 1-фенил-2-ацетилпиррол (XI) и последующего окисления. При металлировании III двумя молями IV и последующем карбоксилировании получен 5-кетопирроло-(1,2-а)-индол (XII), образующийся в результате металлирования III одновременно в 2- и 2′-положения и последующей циклизации с CO_2. Приготовлены некоторые замещенные 1-фенилпирролы путем конденсации X с соответствующими производными IX; в случае наличия в молекуле IX электроноотталкивающих групп эта р-ция не идет. Гидразиды полученных к-т подвергнуты испытаниям на противотуберкулезную активность. К р-ру IV (из 0,2 моля *н*-C_4H_9Br в 100 *мл* эфира) осторожно прибавляют р-р 0,25 моля I в 20 *мл* эфира, кипятят при перемешивании 1 час и выливают в смесь эфира и избытка твердой CO_2. После испарения CO_2 смесь гидролизуют избытком воды, эфирный слой экстрагируют водой и после подкисления водн. слоя получают V; выход 14%, т. пл. 118—118,5° (из эф. — петр. эф.) (повидимому, вторая кристаллич. модификация V; ср. Челинцев, Максоров, Ber., 1927, **60**, 194). Амид V, выход 41%, т. пл. 165—166°. 0,05 моля I металлируют IV (из 0,20 моля *н*-C_4H_9Br), обрабатывают, как описано выше, и получают V; выход 34%. К 100 *мл* эфир. р-ра IV (из 0,20 моля C_4H_9Br) прибавляют р-р 0,25 моля II в 20 *мл* эфира. Смесь кипятят 20 час. при перемешивании, карбоксилируют аналогично предыдущему и получают VI; выход 42%, т. пл. 135—136° (из 20%-ного сп.). При обработке VI избытком CH_2N_2 в эфир. р-ре получают метиловый эфир VI (XIII), выход 84%, т. кип. 95—98°/ 28 *мм*; n^{25}_D 1,5177. При действии на XIII гидразингидрата получают гидразид VI; выход 51%, т. пл. 123°. При металлировании II избытком в 3,0—3,5 моля IV (12 час.) после карбоксилирования получают VII; выход 58%, т. возг. 270—275°. При действии избытка CH_3OH и конц. H_2SO_4 на VII получают диметиловый эфир VII; выход 76%, т. пл. 80—80,5°. Дигидразид VII получают аналогично описанному выше, выход 45%, т. пл. 292—293°. При металлировании кол-вом IV, меньшим, чем 3,0 моля, получают смесь VI и VII. К нагретому до 85° IX (2,5 моля) прибавляют 1,2 моля X и к перемешиваемой смеси прибавляют 12 *мл* воды. Полученную твердую соль перегоняют при 360° (в бане) в 1 *л* разб. HCl (1 : 4), кислую жидкость декантируют, а остаток перегоняют с паром, собирая 3 *л* дистиллата и получают III; выход 31—38%, т. кип. 124—127°/22 *мм*, т. пл. 60—61° (из 70%-ного сп.). Из остатка от перегонки с паром после экстракции $CHCl_3$ получают *симм*-дифенилмочевину; выход 24,4 *г*, т. пл. 239° (из 70%-ного сп.). Из *м*-толуидина и X подобным образом получают 1-*м*-толилпиррол; выход 22%, т. кип. 253—257°/745 *мм*. Аналогично получают 1-*п*-метоксифенилпиррол; выход 32%, т. кип. 174—180°/23 *мм*, т. пл. 112—113°. Этим путем не удалось приготовить соответствующие замещенные N-фенилпирролы из метилового эфира антраниловой к-ты, *м*-аминоацетофенона, *о*-броманилина и *п*-броманилина. К р-ру 0,10 моля III в 100 *мл* эфира прибавляют эфир. р-р 0,113 моля IV, перемешивают 8 час. при ~20°, карбоксилируют обычным способом и получают в эфирном слое 3,0 *г* неизмененного III, а в водн. слое — VIII; выход 14%, т. пл. 187—188° (из воды и 70%-ного сп.). Метиловый эфир VIII (XIV); выход 81%, т. пл. 86—87°. При омылении XIV получают VIII, выход 76%. При действии на VIII $SOCl_2$ и IX получают анилид VIII; выход колич., т. пл. 136—137°. Гидразид VIII (из XIV), выход 67%, т. пл. 172—173°. 0,19 моля III металлируют двумя эквивалентами IV, кипятят 14 час., карбоксилируют, как обычно, и в эфирном слое получают XII; выход 1,5 *г*, т. кип. 208—212°/30 *мм*, т. пл. 121—122° (из петр. эф.); оксим, выход 36%, т. пл. 192—193°. Водн. слой содержит лишь полимерный продукт неизвестного строения. В других опытах, проведенных в тех же условиях, получена также и монокарбоновая к-та. 0,5 моля соли IX и X нагревают 1,5 часа при 240°, перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 120—280°/26 *мм*, которую экстрагируют $CHCl_3$. Экстракт перегоняют с паром и в остатке получают анилид VIII; выход 8,7%. При омылении Na в $(CH_2OH)_2$ (150—170°, 11 час.) из анилида VIII получают VIII. Р-р 0,20 моля безводн. $ZnCl_2$ в 200 *мл* эфира прибавляют к 100 *мл* эфир. р-ра, содержащего 0,20 моля III и 0,20 моля $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 1 час при ~20° и выливают в ледяную воду. Эфирный слой отделяют, р-ритель отгоняют, остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 164—170°/13 *мм* (9,2 *г*), которую экстрагируют петр. эфиром. При охлаждении экстракта смесью твердой CO_2 с ацетоном получают XI; выход 16%, т. пл. 57—58° (из петр. эф.); оксим, выход 64%, т. пл. 116—117°. К суспензии 0,022 моля XI в 300 *мл* воды за 1 час при ~20° прибавляют р-р 7,0 *г* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды, затем при перемешивании нагревают смесь 1 час при 70°, фильтруют и фильтрат упаривают до объема 100 *мл*. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают разб. р-ром KOH, фильтрат подкисляют, экстрагируют эфиром и получают 2,7 *г* полутвердого в-ва, которое нагревают 15 мин. при 100° с 10 *мл* 30%-ной H_2O_2. После фильтрования и охлаждения фильтрата получают VIII; выход 17%. Антраниловую к-ту конденсируют с ацетонилацетоном, как описано ранее (Hazelwood, Hughes, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1937, **71**, 92—102; Chem. Abstr., 1938, **32**, 5399), и получают 1-(*о*-карбоксифенил)-2,5-диметилпиррол (XV); выход 66%, т. пл. 119—120°. 10 *г* XV обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2 и получают 1-(*о*-карбометоксифенил)-2,5-диметилпиррол (XVI); выход 80%, т. кип. 177—179°/35 *мм*. Из XVI получают гидразид XV; выход 63%, т. пл. 118,5—119°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 18055. В. А.

22451. Производные пирролизидина. III. Простой способ синтеза 3,4-диоксипирролизидина. М и х е л ь, Ф л и ч (Eine einfache Synthese des 3,4-Dioxo-pyrrolizidins. Pyrrolizidinderivate. III. M i c h e e l F r i t z, F l i t s c h W i l h e l m), Chem. Ber., 1955, **88**, № 4, 509—510 (нем.)

Описан новый способ синтеза 3,4-диоксопирролизидина (I). Взаимодействием фурфурола (II) с $(CH_3CO)_2O$ по Перкину (или конденсацией II с малоновым эфиром при последующем омылении и декарбоксилировании) получают фурфуракриловую к-ту (III). Последнюю превращают в γ-кетопимелиновую к-ту (IV) и затем в полулактам γ-аминопимелиновой к-ты (V), который после

замыкания дает I. В смесь 21 *г* III с 62 *г* абс. спирта пропускают до насыщения сухой HCl, кипятят 20 мин., оставляют на 12 час., упаривают в вакууме досуха, остаток нейтрализуют Na_2CO_3 и извлекают эфиром; получают диэтиловый эфир IV, выход 71%, т. кип. 133°/1 *мм*, 176°/18 *мм*. Эфир подвергают омылению, к 13,75 *г* IV прибавляют 85 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в спирте, приливают конц. NH_4OH до растворения NH_4-соли и гидрируют 5 час. над скелетным Ni (1,2 *г*) при 70° и 70 *ат*; фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подкисляют HCl (к-той) и оставляют при охлаждении; получают V, выход 62%, т. пл. 126° (из бутанола). Для получения I нет необходимости выделять V из реакционного р-ра. 110 *г* IV восстанавливают и обрабатывают, как указано выше, полученный после упаривания неочищ. продукт растворяют в 150 *мл* лед. CH_3COOH, к р-ру медленно прибавляют 150 *г* CH_3COCl, после прекращения выделения HCl (газа) фильтруют, кипятят 30 мин. и упаривают в вакууме, выход I 56%. Полученную из V γ-аминопимелиновую к-ту (10 *г*) растворяют в 100 *мл* 4,6%-ного NaOH, к р-ру при размешивании и охлаждении льдом добавляют попеременно небольшими порциями 15 *мл* $ClCOOCH_2C_6H_5$ и 20 *мл* 4 н. NaOH, многократно обрабатывают эфиром и после подкисления HCl (к-той) выделяют N-карбобензокси-γ-аминопимелиновую к-ту, выход 85%, т. пл. 132—133° (из этилацетата + петр. эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 483. А. Т.

22452. Синтез производных 5,6-диметоксииндола и 5,6-диметоксиоксиндола. Новый синтез производных индола. Уокер (Synthesis of 5,6-dimethoxyindoles and 5,6-dimethoxyoxindoles. A new synthesis of indoles. Walker Gordon N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3844—3850 (англ.)

Для изучения физиологич. действия синтезирован ряд производных индола и индоленина. 5,6-Диметокси-(I) и 5,6-диметоксиокси-(Ia)-индол получены при гидрировании соответственно нитрила (II) 4,5-диметокси-2-нитрофенилуксусной к-ты (IIa) в р-ре CH_3COOH или ее этилового эфира (IIб) в р-ре $CH_3COOC_2H_5$ над Pd/C при 80°. Восстановление IIa в аналогичных условиях также приводит к Ia, однако образование лактама протекает значительно медленнее. Гидрирование IIб и II при ~ 20° приводит к этиловому эфиру 2-амино-4,5-диметоксифенилуксусной к-ты (III) и ее нитрилу (IIIa) соответственно. Конденсация 1-ацетил-Ia с $HC(OC_2H_5)_3$ или Ia с $3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ (IV) приводит соответственно к 1-ацетил-3-этоксиметилен-5,6-диметоксиоксиндолу (V) [омылением V получен 3-оксиметилен-5,6-диметолсиоксиндол (Va)] и 3-вератрилиден-5,6-диметоксиоксиндолу (Vб). При гидрировании V, Va и Vб над Pd/C получены 1-ацетил-3-метил-(VI), 3-метил-(VIa) и 3-(3′,4′-диметоксибензил)-5,6-диметоксиоксиндол (VIб) соответственно. Восстановление α-(2′-нитро-4′,5′-диметоксифенил)-β-фенил-(VII) и α-(2′-нитро-4′, 5′-диметоксифенил)-β-(3′,4′-диметоксифенил)-акрилонитрила (VIIa) (80°, 10%-ный Pd/C) приводит к 3-бензил- (VIII) и 3-(3′,4′-диметоксибензил)-5,6-диметоксииндолу (VIIIa). Строение VIII и VIIIa подтверждено анализом, их ИК- и УФ-спектрами, сходными со спектром I, а также положительной пробой Эрлиха и качественной р-цией с $FeCl_3$. Гидрирование VIIa над 7%-ным Pd/C приводит к α-(2′-амино-4′,5′-диметоксифенил) - β-(3′,4′-диметоксифенил)-пропионитрилу (IX). Строение IX подтверждено анализом, его ИК-спектром и образованием VIб при циклизации IX действием HCl (к-ты). При восстановлении α-(2′-нитро-4′,5′-диметоксифенил) - γ-диметиламинобутиронитрила (X) в этилацетате (80°, 10%-ный Pd/C) получен 3-(β-диметиламиноэтил)-5,6-диметоксииндол (XI), тогда как при гидрировании X в CH_3COOH (80°, 7%-ный Pd/C) образуется 2-амино-3-(β-диметиламиноэтил)-5,6-диметоксииндоленин (XII). Строение XI и XII подтверждено получением производных, а также УФ- и ИК-спектрами. Гидрирование γ-циано-γ-(2′-нитро-4′,5′-диметоксифенил)-пимелонитрила (XIII) в этилацетате над 10%-ным Pd/C приводит к 2-амино-3,3-ди-(β-цианоэтил)-5,6-диметоксииндоленину (XIV). Найдено, что введение водн. р-ров хлоргидратов XI и XII (соответственно XIa и XIIa) в организм собаки (в кол-ве 8—16 *мг/кг*) вызывает продолжительное и значительное снижение кровяного давления, сопровождающееся тахикардией. К р-ру 50 *г* гомовератровой к-ты (XV) в 200 *мл* CH_3COOH прибавляют в 5 приемов 75 *мл* конц. HNO_3 (т-ра ⩽ 65°), оставляют на 15 мин. при ~ 20°, выливают в холодную воду и получают IIa, выход 90%, т. пл. 206—208° (из CH_3OH); диметиламмониевая соль, т. пл. 152,5—154,5° (разл.; из CH_3OH-этилацетата); IIб, выход 90%, т. пл. 113 — 114° (из CH_3OH). 1,6 *г* IIб гидрируют в 150 *мл* этилацетата (1 *г* 7%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, ~20°, 1,5 часа); профильтрованный р-р (р-р А) обрабатывают 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 4 дня, отгоняют р-ритель и получают N-ацетилпроизводное III (IIIб), т. пл. 122,5—123,5° (из этилацетата). При попытке выделить III выпариванием р-ра А образуется Ia. 45 *г* IIa гидрируют в 250 *мл* лед. CH_3COOH (7 *г* 8%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 3 часа), фильтруют, прибавляют по 100 *мл* этилацетата и эфира, оставляют на ~ 16 час. при ~ 0° и получают Ia, выход 75%, т. пл. 208—210°, 1-ацетилпроизводное (Iб), т. пл. 163—165° (из этилацетата). Ia получен также с выходом 78% при гидрировании IIб (2 часа). 14,5 *г* Ia кипятят (5 час.) с 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают, оставляют на 16 час., прибавляют 20 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, кипятят 9 час. и через 4 дня получают V, выход 67%, т. пл. 180—181° (из этилацетата). Смесь 11,4 *г* V, 90 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 10 *мл* CH_3OH нагревают 15 мин. при 100°, фильтруют, охлаждают (~0°), подкисляют конц. HCl, выдерживают 2 час. при ~ 0° и получают Va, выход 98%, т. пл. 207—209° (разл.), 1-ацетилпроизводное, выход колич., т. пл. 229—231° (разл.; из этилацетата). Смесь 0,9 *г* Ia, 1 *г* IV, 3 капель пиперидина, 8 капель CH_3COOH и 40 *мл* толуола кипятят, отгоняя воду, 2,5 часа, охлаждают, прибавляют этилацетат и получают Vб, выход 1,3 *г*, т. пл. 199—200° (из CH_3OH). 3,4 *г* V гидрируют в 120 *мл* лед. CH_3COOH (2,5 *г* 8%-ного Pd/C, 80°, 2,8 *ат*) и получают VI, выход 2,3 *г*, т. пл. 153—155° (из этилацетата). При аналогичном гидрировании Va получают VIa, т. пл. 126—128° (форма А), 155—156° (из воды) (форма Б), 132—134° (из абс. этилацетата) (форма В); форма А переходит в Б или В при перекристаллизации из воды; при ацетилировании VIa получен VI. 1 *г* Vб гидрируют в 50 *мл* этилацетата (7%-ный Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 1,5 часа) и получают VIб, т. пл. 128—130° (из этилацетата). Р-р 30,5 *г* гомовератронитрила (XVI) в 100 *мл* лед. CH_3COOH нитруют аналогично XV 45 *мл* конц. HNO_3 (15 мин., 10°) и получают II, выход 71%, т. пл. 111—113° (из CH_3OH). 3,5 *г* II гидрируют в 200 *мл* этилацетата (1,5 *г* 8%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, ~20°, 1 час, 3 моля H_2) и получают из половины фильтрата IIIa, т. пл. 95—98° (из этилацетата), 2-ю половину фильтрата обрабатывают 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 24 час. (~20°) и выделяют N-ацетилпроизводное IIIa (IIIв), выход 1,5 *г*, т. пл. 179—180°, 5 *г* II гидрируют в 150 *мл* этилацетата (2,5 *г* 10%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 1,5 часа) и получают I, выход 60%, т. пл. 154—156° (из CH_3OH); 1-ацетилпроизводное I, т. пл. 151—153°. I получен со значительно меньшим выходом также при гидрировании II в лед. CH_3COOH (8%-ный Pd/C, 80°). К кипящему р-ру 0,0473 моля II и 0,061 моля C_6H_5CHO в 250 *мл* абс. спирта прибавляют 5 *мл* пиперидина, кипятят 30 мин., оставляют на 2 дня (~20°) и получают VII, выход 90%, т. пл. 196—197,5° (из этилацетата). Ана-

логично VII из 12,6 *г* II и 10,2 *г* IV получают VIIa, выход 86%, т. пл. 199—200° (из этилацетата). 2,7 *г* VIIa гидрируют в 120 *мл* этилацетата (1,2 *г* 7%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 70°, 1,5 часа, 4 моля H_2) и получают IX, выход 1,1 *г*, т. пл. 150—152° (разл.; из CH_3OH), моно-ацетилпроизводное, т. пл. 189—191° (разл.; из CH_3OH-этилацетата). При обработке IX 10%-ным р-ром HCl (~16 час., ~20°) получают VIб. 7,6 *г* VII гидрируют в 120 *мл* этилацетата (3 *г* 10%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 1,3 часа, 5 молей H_2) и получают VIII (содержит 0,5 моля H_2O), выход 49%, т. пл. 140—142°. Исчерпывающее гидрирование 5 *г* VIIa (150 *мл* этилацетата, 5,5 *г* 10%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 4 часа) приводит к VIIIa, выход 58%, т. пл. 143—145° (из CH_3OH). 52 *г* XVI алкилируют в кипящем ксилоле β-диметиламиноэтилхлоридом (из 50 *г* его хлоргидрата) в присутствии 12 *г* $NaNH_2$, полученный неочищ. α-(3',4'-диметоксифенил)-γ-диметиламинобутиронитрил (выход 46 *г*, т. кип. 151—175° 2 *мм*) насыщают HCl (газом) в р-ре 300 *мл* эфира при 0°, р-р образовавшегося хлоргидрата в 90 *мл* воды медленно прибавляют к 220 *мл* конц. HNO_3, при $\leqslant 20°$ и через ~ 16 час. (0°) получают X, выход 22%, т. пл. 78—80° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 193—195° (разл.; из сп.). При гидролизе X 5%-ным NaOH образуется $(CH_3)_2NH$ и NH_3; выделить нитрокислоту не удалось. 5,3 *г* X гидрируют в 150 *мл* лед. CH_3COOH (3,5 *г* 8%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 2,5 часа), фильтруют, р-ритель быстро отгоняют в вакууме (100°), остаток обрабатывают в р-ре 20 *мл* спирта и 10 *мл* эфира HCl (газом) (~0°) и получают XIIa (в виде гидрата), выход 50%, т. пл. 194—196° (разл., из сп.); при высушивании в вакууме (80°) получают безводн. XIIa, т. пл. 191—194° (разл.). При ацетилировании неочищ. XII получают нестойкий аморфный продукт, пикрат также нестоек. При нагревании XII с разб. р-ром NaOH при обработке $LiAlH_4$ выделяется NH_3, однако выделить чистые продукты при этом (как и при кислотном гидролизе) не удалось. Гидрируют 1,2 *г* X в 100 *мл* этилацетата (1,5 *г* 10%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 1,5 часа), быстро отгоняют р-ритель в вакууме (~100°) и получают неочищ. XI; иодметилат (XIб), т. пл. 213—216° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 182—184° (разл.; из CH_3OH); XIa получен аналогично XIIa. XVI обрабатывают CH_2CHCN аналогично описанному ранее (см. Horning и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 773) и 6 *г* полученного γ-циано-γ-(4', 5'-диметоксифенил)-пимелонитрила в 19 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают при ~ 0° 11 *мл* конц. HNO_3, через 3 дня (~0°), выливают в воду и получают XIII, выход 67%, т. пл. 126—128° (из CH_3OH), 2,3 *г* XIII гидрируют в 130 *мл* этилацетата (2 *г* 10%-ного Pd/C, 2,8 *ат*, 80°, 4 часа, 3 моля H_2), отгоняют р-ритель и получают XIV, выход 1,6 *г*, т. пл. 176—177° (из этилацетата). Приведены данные ИК-спектров I, Ia, Iб, II, IIa, IIб, IIIa, IIIб, IIIв, V, Va, Vб, VI, VIa, VIб, VII, VIIa, VIII, VIIIa, IX, X, XI, XIб, XIIa, XIII, XIV и данные УФ-спектров I, VIII, VIIIa, XI, XIa, XIб, XIIa и XIV. В. З.

22453. Синтезы с помощью нитрила акриловой кислоты. XXI. Синтез и свойства N-индолил-β-пропионовых кислот. Терентьев А. П., Кост А. Н., Смит В. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1959—1966

Индол (I) реагирует с $CH_2{=}CHCN$ (II) в присутствии KOH при ~20°, образуя с высоким выходом N-индолил-β-пропионитрил (III). В аналогичных условиях проходит также цианэтилирование β-индолил-β-пропионитрила (IV) и β-(α-метилиндолил)-β-пропионитрила (V) с образованием соответственно N, β-индолиден-ди-β-пропионитрила (VI) и N, β-(α-метилиндолиден)-ди-β-пропионитрила (VII). В присутствии KOH I цианэтилируется также при действии этиленциангидрина (VIII), β-этоксипропионитрила (IX) и β-диметиламинопропионитрила (X) с образованием после гидролиза N-индолил-β-пропионовой к-ты (XI). Из α-метилиндола (XII) и II образуется N-(α-метилиндолил)-β-пропионитрил (XIII). I при нагревании в щел. среде с $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ (XIV) образует этиловый эфир XI с невысоким выходом. При обработке р-ра XI в 30%-ном KOH перегретым до 250—270° паром почти колич. отгоняется I. Аналогично из N, β-индолиден-ди-β-пропионовой к-ты (XV) образуется β-индолил-ди-β-пропионовая к-та (XVI), выход 82%. При нагревании в вакууме при 250° VI образуется IV, выход 92%. Таким образом, β-цианэтильная (или β-карбоксиэтильная) группа способна легко отщепляться, если находится в положении 1 индольного кольца, и устойчива, если находится в положении 3. Смешивают 11,7 *г* I, 10,6 *г* II и 50 *мл* безводн. C_6H_6, добавляют 0,6 *г* KOH в порошке, перемешивают 1—2 часа и разгонкой выделяют III, выход 95%, т. кип. 168—180°/3 *мм*, т. пл. 47°. 17 *г* III кипятят 3 часа с 150 *мл* 10%-ного KOH, фильтрат подкисляют HCl (3:1), получают XI, выход 95%, т. пл. 90—91° (осаждена из сп. водой при охлаждении). Аналогично из IV получена XVI, выход 90%, т. пл. 133°, а из V — β-(α-метилиндолил)-β-пропионовая к-та, выход 70%, т. пл. 138° (эту к-ту Реппе ошибочно принял за N-(α-метилиндолил)-β-пропионовую к-ту (XVII), см. герм. пат. 698273, 1940). 11,7 *г* I-8 *г* VIII и 6 *г* KOH в 100 *мл* спирта нагревают 6 час. при 190—200° и получают XI, выход 47% (при соотношении реагентов 0,15 моля VIII, 0,1 моля I и 0,25 моля KOH выход XI достигает 90%, но ее трудно очистить). Аналогично из 5,9 *г* I, 7,5 *г* IX и 4,1 *г* KOH в 50 *мл* спирта получают XI, выход 47%; при таком же соотношении I, X и KOH XI получена с выходом 53%. 3,9 *г* XII, 3,4 *г* II, 0,2 *г* KOH в порошке и 15 *мл* C_6H_6 перемешивают 1 час при ~20°, 1 час при нагревании на кипящей бане и получают XIII, выход 77%, т. пл. 84° (из водн. CH_3OH). При гидролизе XIII, (15%-ный KOH, кипячение 3 часа) получена XVII, выход 90%, т. пл. 111—112° (из воды). Аналогично III из 34 *г* IV, 21,2 *г* II, 1,2 *г* KOH и 100 *мл* C_6H_6 (перемешивание 1—2 часа) получен VI, выход 97%, т. пл. 97° (из сп.); гидролизом VI (10%-ный KOH, кипячение 4 часа) получена XV, выход 94%, т. пл. 146° (из сп.); из 5,5 *г* V и 3,2 *г* II в 15 *мл* C_6H_6 в присутствии 0,2 *г* KOH (1—2 часа) получен VII, выход 83%, т. пл. 144—145° (из сп.); гидролизом VII (15%-ный KOH, кипячение 4 часа) получена N, β-(α-метилиндолиден)-ди-β-пропионовая к-та, т. пл. 128° (из воды); из 5,8 *г* I, 10 *г* XIV, 0,3 *г* KOH и 25 *мл* C_6H_6 (1 час при ~20° и кипячение 2 часа) получен этиловый эфир XI, выход 30%, т. кип. 135—150°/2 *мм*, щел. гидролиз приводит к XI, выход 95%. Сообщение XX см. РЖХим, 1954, 14446. Л. Я.

22454. Синтез 1,3,4,5-тетрагидробенз-[cd]-индола. Юле, Верник, Шмир (The synthesis of 1, 3,4,5-tetrahydrobenz-[cd]-indole. Uhle Frederick C., Vernick Clifford G., Schmir Gaston L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3334—3337 (англ.)

В ходе исследования путей синтеза лизергиновой к-ты и родственных в-в разработано 2 метода получения 1,3,4,5-тетрагидробенз-[cd]-индола (I). При р-ции 5-нитротетралина (II) с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5OK образуется 8-нитро-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафталинглиоксиловая к-та (III). Последняя при действии $Fe(OH)_2$ или гидросульфита дает 1,3,4,5-тетрагидробенз-[cd]-индолкарбоновую-2 к-ту (IV), которая, теряя CO_2 при кипячении в р-ре C_2H_5OH в присутствии HCl (к-ты), образует I. Конденсация II с $HCOOC_2H_5$ протекает труднее, чем с $(COOC_2H_5)_2$. При действии HCOOH на 1,2,3,4-тетрагидро-5-нафтиламин (V) при т-ре кипения образуется N-формил-1,2,

3,4-тетрагидро-5-нафтиламин (**VI**); последний, в присутствии *трет*-C_4H_9OK, при повышенной т-ре, дает **I** (см. РЖХим, 1955, 31741). Восстановлением **III** Zn-пылью и CH_3COOH при 118° получена смесь **IV** и **I**. При гидрировании **III** либо этилового эфира **III** в присутствии PtO_2 в CH_3COOH выделено 30% **IV** и 50% 2,3-диокси-4H-5,6-дигидробенз-[de]-хинолина (**VII**). При р-ции оксима **III** с $(CH_3CO)_2O$ (140°) получен 8-нитро-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтонитрил (**VIII**). К р-ру C_2H_5OK (из 1,56 *г* K в 40 *мл* абс. эфира и 7,35 *г* абс. спирта) добавляют 5,84 *г* $(COOC_2H_5)_2$, затем добавляют р-р 7,09 *г* **II** (Schroeter G., Lieb. Ann. Chem., 1922, **426**, 39) в 10 *мл* эфира. Смесь оставляют на 18 час. при ~20°. Полученный р-р приливают к р-ру 20 *г* $KHCO_3$ в смеси 400 *мл* CH_3OH и 200 *мл* воды, оставляют на 20 час. при ~20°, удаляют CH_3OH, экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют 35 *мл* 6 н. H_2SO_4 и вновь экстрагируют эфиром; получают **III**, выход 2,0 *г*, т. пл. 117—118°; этиловый эфир, т. пл. 61—62°, оксим, т. пл. 160—162° (из водн. сп.). Из эфирного экстракта нейтр. р-ра получают 0,70 *г* 8,8-динитро-1,1′-ди-1,2, 3,4-тетрагидронафтила; т. пл. 177—191° (из CH_3OH). Р-р оксима **III** в $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., получают **VIII**, т. пл. 94—96°. Р-р 2,49 *г* **III** в 3,5 *мл* 3 н. KOH добавляют к суспензии $Fe(OH)_2$ (из 16,70 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), нагревают 30 мин. при 100°, фильтруют, подкисляют; получают **IV**; выход 80%, т. пл. 176—177°; УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ ($\lg\varepsilon$) 235 (4,39), 295 (4,27); $\lambda_{мин}$ ($\lg\varepsilon$) 260 (3,43) (в сп.). Действием $SOCl_2$ на **IV** и последующей р-цией с C_2H_5OH получен этиловый эфир **IV**, выход 87%, т. пл. 127—128° (из сп.). Р-р 500 *мг* **IV** в 3 *мл* C_2H_5OH, содержащего 0,33 *мл* 6 н. HCl, кипятят 5 час., добавляют разб. NaOH до pH 8 и экстрагируют эфиром. При обработке р-ром пикриновой к-ты получен пикрат **I**; выход 0,75 *г*, т. пл. 164—166° (из сп.); **I**, т. пл. 55—56°. При нагревании, в аналогичных условиях, в течение 30 мин. получают 60 *мг* **I** и 400 *мг* исходного **IV**. В присутствии $SnCl_2$ в р-ре HCl (к-ты) полное декарбоксилирование **IV** проходит через 30 мин. Р-р 250 *мг* **III** в 5 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 12 час. в присутствии 2,0 *г* Zn-пыли; получено 65 *мг* **I** и 60 *мг* **IV**. Соотношение **IV** и **I** меняется в зависимости от продолжительности р-ции. Эфир. р-р **V** (Green A. G., Rowe F. M., J. Chem. Soc., 1918, 955) из 3,75 *г* хлоргидрата концентрируют в вакууме, остаток кипятят с 6,0 *г* HCOOH 20 час., получают **VI**; т. пл. 101—102° (из лигр.). К р-ру 1,74 *г* K в 15 *мл* *трет*-C_4H_9OH после удаления избытка р-рителя добавляют 5,25 *г* **VI**, нагревают 10 мин. при 340—360°; выделен **V**, 50%; из остатка выделен **I** (в виде пикрата), выход 1,25 *г* (10,8%). Р-р 554 *мг* этилового эфира **III** в 10 *мл* CH_3COOH гидрируют при 26° в присутствии 250 *мг* PtO_2; через 3 часа получают **VII**, выход 200 *мг*, т. пл. 232—233° (из ацетона); УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ ($\lg\varepsilon$) 225 (4,57), 295 (3,96), 315 (4,00), 330 (3,90); $\lambda_{мин}$ ($\lg\varepsilon$) 265 (3,61), 310 (3,87), 325 (3,84); получено также 120 *мг* **IV**. 3-Ацетат **VII**, т. пл. 256—259° (из сп.). Р. С.

22455. Соединения, блокирующие парасимпатическую нервную систему. II. Кон, Папа (Parasympathetic blocking agents. II. Coan Stephen B., Papa Domenick), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 774—779 (англ.)

Синтезированы эфиры дизамещ. уксусных к-т и пиперидолов-3 (или пиперидолов-4), а также отвечающие этим эфирам четвертичные соли для исследования их фармакологич. свойств. Эфиры, как правило, были получены взаимодействием хлорангидрида соответствующей к-ты с аминоспиртом в присутствии $(C_2H_5)_3N$. 2-(N-Метил-N-изопропиламино)-этиловый эфир α-(1-оксициклопентил)-изокапроновой к-ты (**I**) получен взаимодействием соответствующей к-ты с 2-(N-метил-N-изопропиламино)-этилхлоридом (Horenstein, Pahlicke, Ber., 1938, **71**, 1644). 1,2,6-Триметил-3-пиперидиловый эфир *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты (**II**) синтезирован конденсацией 1,2,6-триметил-3-оксипиридина (**III**) с хлорангидридом *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты (**IV**), превращением полученного эфира в четвертичную соль действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ и гидрированием последней. При конденсации этилового эфира α-бромизокапроновой к-ты (Schwenk, Papa, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3626) с циклопентаноном в присутствии Zn получают этиловый эфир α-(1-оксициклопентил)-изокапроновой к-ты (**V**), выход 50%, т. кип. 95—99°/2 *мм*, n_D^{23} 1,4625. Р-р 0,26 моля **V** и 32 *г* KOH в 145 *мл* воды и 145 *мл* спирта кипятят 4 часа, концентрируют в вакууме, остаток обрабатывают 100 *мл* ледяной воды, экстрагируют непрореагировавший **V**, водн. р-р подкисляют, получают α-(1-оксициклопентил)-изокапроновую к-ту (**VI**), выход 42%, т. пл. 95,2—96,2° (из петр. эф.). Остальные к-ты синтезированы по методам, описанным в литературе. К р-ру 1,2 моля 3-амино-6-метилпиридина в 200 *мл* конц. H_2SO_2 и 1 *л* воды постепенно прибавляют при —10° холодный р-р 110 *г* $NaNO_2$ в 400 *мл* воды, перемешивают 2 часа и приливают при перемешивании к кипящему р-ру 400 *мл* конц. H_2SO_4 в 1,2 *л* воды, смесь кипятят 3 часа и оставляют на 12 час. при ~20°, охлаждают, нейтрализуют NH_4OH, экстрагируют в аппарате Сокслета 72 часа и получают 6-метилпиридол-3 (**VII**), выход 88,5%. Смесь 0,2 моля **VII** и 0,22 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ нагревают 20 мин. при 100°, добавляют C_6H_6, получают *n*-толуолсульфонат 1,6-диметил-3-оксипиридиния, выход 65%, т. пл. 165—167°; р-р 0,129 моля четвертичной соли в 250 *мл* абс. спирта гидрируют над PtO_2, спирт удаляют в вакууме, остаток обрабатывают NH_4OH получают 1,6-диметилпиперидол-3, выход 30,5%, т. кип. 65—67°/8 *мм*, n_D^{27} 1,4700. Аналогично получают 1,2,6-триметилпиперидол-3, т. пл. 57—57,5° (из петр. эф.); иодметилат, т. пл. 304,5—305° (из смеси CH_3OH-эф.). Остальные аминоспирты синтезированы по методам, описанным в литературе. Р-р 0,1 моля *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты в 100 *мл* $SOCl_2$ кипятят 2 часа, избыток $SOCl_2$ удаляют, остаток растворяют в 25 *мл* C_6H_6 и прибавляют постепенно к р-ру 0,1 моля 2,6-диметил-3-оксипиридина и 0,1 моля пиридина [или $(C_2H_5)_3N$] в 100 *мл* C_6H_6, смесь перемешивают при кипении 2 часа, выливают в воду, получают 2,6-диметил-3-пиридиловый эфир *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты (**VIII**), выход 76,5%, т. кип. 140—150°/1 *мм*, n_D^{23} 1,4948. Смесь 0,055 моля **VIII** и 0,067 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ нагревают 6 час. при 100°, обрабатывают эфиром, осадок растворяют в спирте и гидрируют над PtO_2, удаляют спирт в вакууме, получают **II**, выход 55%, т. кип. 141—148°/1 *мм*, n_D^{23} 1,4750; иодметилат, выход 75,3% т. пл. 141—142°. **I**, выход 58%, т. кип. 150°/1 *мм*, n_D^{27} 1,4639; иодметилат **I** получен из N-метил-N-изопропиламиноэтилхлорида и **VI** (Burtner, Cusic, J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 262), выход 75%, т. пл. 182,6—184,5°; бромметилат, выход 82,1%, т. пл. 206—207°. Аналогично **VIII** синтезированы (последовательно указаны: эфир, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D, выход иодметилата в %, т. пл. иодметилата в °C, выход бромметилата в %, т. пл. бромметилата в °C):

1-метил-3-пиперидиловый эфир дифенилуксусной к-ты (IX, к-та), 70, 188—193/1, 1,5520 (23°), 65,2, 130—132,—, —; 1-метил-4-пиперидиловый эфир **IX**, 58,184—188/1, 1,5548 (23°), 64,5, 212,5—212,9, бром-*н*-бутилат (X) 75,5, 158—159,5°; 1-метил-4-пиперидиловый эфир фенил-Δ^2-циклогексенилуксусной к-ты, 48, 186—190/3, —, 89, 98—100, —, —; 1-метил-4-пиперидиловый эфир фенил-Δ^2-циклопентенилуксусной к-ты (XI), 67, 186—191/4, 1,5298 (24°), 63,2, 139—140,2, 79,3, 211,5—212; 1-метил-3-пиперидиловый эфир фенил-Δ^2-циклопентенилуксусной к-ты (XII, к-та), 80, 159—161/2, 1,5234 (24°), 71, 164—164,2, —, —; 1,2,2,6-тетраметил-4-пиперидиловый эфир **XII**, 51,3, 162—167/1, 1,5267 (28°), 50, 190,8—192, —, —; 2-(N-метил-N-изопропиламино)-этиловый эфир **XII**, 80, 156—159/1, 1,5098 (26°), 85, 129,2—130, 78,7, 172,5—173,5; 2-диизопропиламиноэтиловый эфир **XII**, 63, 168—172/2, 1,5102 (26°), —, —, 25, 164—165; 1-метил-4-пиперидиловый эфир *н*-пропил-Δ^2-циклопентенилуксусной к-ты (**XIII**, к-та), 80,3, 127—129/1, 1,4770 (23°), 90, 158,4—159,6, —, —; 1,2,2,6-тетраметил-4-пиперидиловый эфир **XIII**, 60, 134—139/1, 1,4762 (32°), 53, 193—194,8, —, —; тропиновый эфир **XIII**, 67,4, 152—156/1, 1,4933 (26°), 50,2, 255—256, —, —; 2-(N-метил-N-изопропиламино)-этиловый эфир **XIII**, 67,1, 138—140/3, 1,4592 (29°), 59, 184,5—185, —, —; 2-(N-метил-N-изопропиламино)-этиловый эфир изобутил-Δ^2-циклопентенилуксусной к-ты, 68,5, 133—138/3, 1,4622 (24°), 35, 192,6—193,2, —, —; 1-метил-4-пиперидиловый эфир *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты (**XIV**), 55, 129—132/1, 1,4670 (23°), 95, 176,8—177,5, 80, 221,8—222,5; 1,6-диметил-3-пиперидиловый эфир *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты, 40, 159—164/4, 1,4690 (25°), 80,2, 222—223, —, —. **I**, а также его иодметилат и бромметилат обладают спазмолитич. и холинолитич. активностью, превосходящей до трех раз активность сульфата атропина (СА) и прантала (метосульфат N, N-диметил-4-пиперидилиден-1,1-дифенилметана) (XV). Остальные 3-пиперидиловые и диалкиламиноэтиловые эфиры обладают примерно 1/3 активности СА и **XV**. Все 4-пиперидиловые эфиры, за исключением **X**, обладают 0,5—5-кратной активностью СА и 0,5—2,5-кратной активностью **XV**. Наибольшей активностью обладают четвертичные соли, полученные из **XI**, **I** и **XIV**. Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5010. Г. Ш.

22456. Конденсация ацетоуксусного эфира с альдегидами и аммиаком. Балья, Гопалакришнан, Говиндараджан (The condensation of ethyl acetoacetate with aldehydes and ammonia. Baliah V., Gopalakrishnan V., Govindarajan T. S.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 832—834 (англ.)

Конденсацией ацетоуксусного эфира (I) с ароматич. альдегидами (II) и NH_3 получаются 2,6-диарил-3-карбэтоксипиперидоны-4 $RCHCH_2COCH(COOC_2H_5)CHRNH$ (III); аналогичная р-ция с алифатич. альдегидами приводит к образованию замещ. 1,4-дигидропиридинов. Смесь 0,2 моля **I**, 0,4 моля **II**, 0,2 моля CH_3COONH_4 (IV) и 20 *мл* лед. CH_3COOH (V) нагревают почти до кипения, по охлаждении растворяют в 200 *мл* эфира и встряхивают с 20 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды, получают хлоргидрат **III**. **III** выделяют из спирт. р-ра хлоргидрата при добавлении NH_4OH. Получены следующие **III** (приведены R, выход в %, т. пл. хлоргидрата **III**, т. пл. основания **III**, т. пл. бисульфитного соединения **III** в °С): C_6H_5, 47, 216—218, 112—113, 174—176; 4-$CH_3OC_6H_4$, 51, 161—163, 88—89, 142—143; 2-$CH_3OC_6H_4$, 38, 167—168, 124—125, 133—135; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, 35, 189—190, 147—148, 145—146; 3-$NO_2C_6H_4$, 15, 170—180, 134—135, —; 4-ClC_6H_4, 14, 178—180, —, —. Смешивают 6,5 *г* **I**, 3,9 *г* **IV**, 5 *мл* 40%-ного формалина и 10 *мл* абс. спирта и получают 3,5-дикарбэтокси-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин, выход 63%, т. пл. 182—183° (из сп.). При замене формалина на параформ р-ция идет при нагревании. Смесь 6,5 *г* **I**, 1,1 *г* паральдегида, 3,9 *г* **IV** и 5 *мл* **V** кипятят 30 мин., по охлаждении добавляют воду и получают 3,5-дикарбэтокси-2,4,6-триметил-1,4-дигидропиридин, выход 15%, т. пл. 131—132° (из сп.). С. И.

22457. Некоторые замещенные пиперидины и пиридины. Балья, Экамбарам (Some substituted piperidines and piridines. Baliah V., Ekambaram A.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 274—278 (англ.)

Замещенные пиперидины (I) и пиперидолы-4 (II) получены из замещ. пиперидонов-4 (III) (РЖХим, 1955, 5618) восстановлением по Кижнеру—Вольфу и, соответственно, по Меервейн-Понндорфу; в последнем случае образуются два изомерных α- и β-**II**. При нагревании с серой **I** дегидрируются до соответствующих пиридинов (**IV**); **II** в этих условиях подвергаются не только дегидрированию, но и дегидратации, что также приводит к **IV** с хорошим выходом. Действием на **II** CH_3COCl получены 4-хлорпиперидины. Описан синтез некоторых замещ. 4-фенил- и 4-алкилпиперидолов-4 (V) из **III** по р-ции Гриньяра. 0,03 моля **III**, 20 *мл* 50%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 5 *г* KOH в 100 *мл* $O(CH_2CH_2OH)_2$ кипятят 1 час, затем нагревают 3 часа при 200°, разбавляют 500 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Вытяжку обрабатывают 30 *мл* конц. HCl и из полученного хлоргидрата **I**, суспендированного в ацетоне, действием разб. NH_4OH выделяют **I**. Синтезированы следующие **I** [указаны заместители, т. пл. в °С (из сп.), т. пл. хлоргидрата в °С (из сп.)]: 2,6-дифенил, 73—74, 310—311; 3-метил-2,6-дифенил (Ia), 75—76, 326—327; 1,3-диметил-2,6-дифенил (получен действием $(CH_3)_2SO_4$ на **Ia** в ацетоне, в присутствии K_2CO_3), 35—36, хлоргидрат гигроскопичен; 3,5-диметил-2,6-дифенил, 56—57, 336—337. 0,05 моля **III** в 100 *мл изо*-C_3H_7OH восстанавливают действием (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (из 5,4 *г* Al в 200 *мл изо*-C_3H_7OH); после окончания р-ции р-ритель отгоняют в вакууме, остаток гидролизуют холодной разб. HCl, оставляют на 12 час. и отделяют хлоргидрат **II**; **II** выделяют из его хлоргидрата аналогично **I**. α- и β-Формы **II** разделяют кристаллизацией из водн. ацетона (α-форма менее растворима). Получены следующие **II** (приведены заместители, т. пл. α- и β-изомеров в °С): 2,6-дифенил, 135—136, 99—101; 3-метил-2,6-дифенил, 123—124, 92—93; 3,5-диметил-2,6-дифенил, —, 110—111; 1,3,5-триметил-2,6-дифенил, 126—128, 90—92. К р-ру RMgX (из 0,1 *г-атома* Mg) добавляют при ~ 0° эфир. р-р 0,02—0,03 моля **III**, кипятят 0,5 часа, обрабатывают разб. HCl и отделяют хлоргидрат **V**. Получены следующие **V** (указаны заместители, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. хлоргидрата в °С (из воды)): 2, 4, 6-трифенил, 84, 98—99, 263—264, ацетат, т. пл. 194—196; 4-метил-2,6-дифенил, 74, масло, 256—257; 3-метил-2, 4, 6-трифенил (Va), 81, 154—155, 208—210, ацетат, т. пл. 184—186°; 3,4-диметил-2,6-дифенил, 76, 72—73, 248—249; 3-метил-4-этил-2,6-дифенил, 68, масло, 313—314; 1,3-диметил-4-фенил-2,6-ди-*n*-анизил, 76, 140—141, 189—191; 3, 4, 5-триметил-2,6-дифенил, 83, 141—142, 336—337; 3,5-диметил-4-этил-2,6-дифенил, 78, 151—152, 332—333, ацетат, т. пл. 183—184°; 3,5-диметил-4-пропил-2,6-дифенил, 75, 70—72, 295—296; 3,5-диметил-4-бутил-2,6-дифенил, 73, масло, 235—236. **I** или **II** (0,02 моля) и 4 *г* порошкообразной S нагревают 0,5 часа при 200° и экстрагируют эфиром **IV**. Получены следующие **IV** (указаны заместители, выход в %, т. пл. в °С (из сп.), т. пл. соли в °С): 2,6-дифенил, 92, 81—82, хлороплатинат, 194—196 (из воды); 3-метил-2,6-дифенил, 85, 84—85, комплекс с $HgCl_2$, 158—160; 3,5-диметил-2,6-дифенил, 88, 134—135, хлороплатинат,

231—234; 2, 4, 6-трифенил, 95, 134—136, пикрат, 194—195; 3-метил-2, 4, 6-трифенил, 85, 137—138, —; 3,5-диметил-2, 4, 6-трифенил, 94, 154—156, пикрат, 237—238 (из бзл.); 3, 4, 5-триметил-2,6-дифенил, 92, 116—117, —; 3,5-диметил-4-этил-2,6-дифенил, 90, 109—110, хлороплатинат, 206—208 (из воды); 3,5-диметил-4-пропил-2,6-дифенил, 90, 124—125, хлороплатинат, 184—182 (?); 4-метил-2,6-дифенил, 80, 73—74, —; 3,5-диметил-4-фенил-2,6-ди-*п*-анизил, 99, 167—168,—. К 0,01 молю **Va** добавляют 5 *мл* CH_3COCl, через 0,5 часа выливают в воду, подщелачивают разб. NH_4OH и отделяют 4-хлор-3-метил-2,4,6-трифенилпиперидин, выход 85%, т. пл. 129—131° (из сп.). Аналогично, из 3,5-диметил-2,4,6-трифенилпиперидола-4 получен 4-хлор-3,5-диметил-2,4,6-трифенилпиперидин, выход 82%, т. пл. 138—139° (из сп.). И. Л.

22458. Синтез 4-диалкиламиноэтилпиридинов. Матушко, Тауринс (The synthesis of 4-dialkylaminoethylpyridines. Matuszko Anthony J., Taurins Alfred), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 5, 538—544 (англ.)

Синтезирован ряд 4-диалкиламиноэтилпиридинов: а) по Манниху — действием 35%-ного формалина (**I**) и вторичного амина на 4-метилпиридин (**II**); б) присоединением вторичного амина к 4-винилпиридину (**III**). Р-ция Манниха нормально прошла с диэтил-(**IV**), диизопропил-(**V**), ди-*н*-бутил-(**VI**) амином, пирролидином (**VII**) и морфолином (**VIII**). С диметиламином (**IX**) и пиперидином (**X**) образовались соответственно 3-(диметиламино)-2-(пиридил-4)-пропен-1 (**XI**) и 3-(пиперидино-1)-2-(пиридил-4)-пропен-1 (**XII**), что доказано озонолизом. Нагревают 4,7 *г* **II** и 8,2 *г* хлоргидрата **IX** до 95—100° и за 1 час добавляют 8,5 *г* **I**. После нагревания (5 час.) подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром и вытяжку разгоняют; выход **XI** 43%, т. кип. 65—66°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,5170; дипикрат, т. пл. 147—148° (из сп.); монопикрат, т. пл. 124—125° (из воды). Перемешивают 24 часа при 58° 40,5 *г* **II**, 40,7 *г* **IX**·HCl, 45 *г* **I** и 30 *мл* воды, обрабатывают, как описано выше, и получают 20 *г* **XI** и 5,5 *г* 1,3-*бис*-(диметиламино)-2-(пиридил-4)-пропана, т. кип. 84—88°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,4998; трипикрат, т. пл. 171—172° (из ацетона). 36 *г* 25%-ного водн. р-ра **IX** и 10,5 *г* **III** размешивают 24 часа при 90°; выход 4-(β-диметиламиноэтил)-пиридина 40%, т. кип. 63—64°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,5023; дипикрат, т. пл. 159—160° (из ацетона). К смеси 9,3 *г* **II**, 7,3 *г* **IV** и 8,5 *г* **I** добавляют по каплям 22 *г* CH_3COOH, размешивают 10 час. при 60°, подщелачивают и экстрагируют $CHCl_3$; выход 4-(β-диэтиламиноэтил)-пиридина (**XIII**) 14%, т. кип. 80—81°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,4913; дипикрат, т. пл. 146—147° (из воды); монопикрат, т. пл. 109—110° (из воды). **XIII** получают также нагреванием (48 час.) 14,6 *г* **IV** в 30 *мл* воды с 10,5 *г* **III**, выход 70%. Нагревают 54,8 *г* **IV**·HCl, 46,5 *г* **II**, 45 *г* **I** и 30 *мл* воды (60°, 24 часа), из хлороформного экстракта выделяют 10,5 *г* **XIII** и 5 *г* 1,3-*бис*-(диэтиламино)-2-(пиридил-4)-пропана, т. кип. 98—100°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,5089; трипикрат, т. пл. 138—139° (из ацетона). К 13,7 *г* **V**·HCl и 18,6 *г* **II** добавляют за 2 часа при 95° 16 *г* **I** и размешивают еще 4 часа; выход 4-(β-диизопропиламиноэтил)-пиридина 14%, т. кип. 116°/0,5 *мм*. К 16,3 *г* **VI**·HCl и 9,3 *г* **II** при 92° постепенно добавляют 8,5 *г* **I** и нагревают еще 12 час.; выход 4-(β-ди-*н*-бутиламиноэтил)-пиридина 10%, т. кип. 111—113°/0,5 *мм*. К 10,65 *г* **VII**·HCl, 20 *мл* воды и 9,3 *г* **II** при 80—85° за 2 часа добавляют 9 *г* **I**, нагревают еще 4 часа, из эфирного экстракта выделяют 22% 4-(β-N-пирролидилэтил)-пиридина, т. кип. 93°/0,5 *мм*; дипикрат, т. пл. 166° (из ацетона). То же в-во получают нагреванием эквимолярных кол-в **VII** и **III** (80—85°, 6 час.), выход 83%. К р-ру 18,6 *г* **II** в 10 *мл* воды добавляют за 2 часа при 85—90° 10,6 *г* **VIII**·HCl в 10 *мл* воды и 8,5 *г* **I** и нагревают еще 4 часа, получают 3,5 *г* 4-(β-N-морфолиноэтил)-пиридина, т. кип. 117—119°/0,5 *мм*, т. пл. 48—49°. То же в-во получают из **VIII** и **III** за 6 час. при 105°, выход 65%. 17 *г* **X** и 10,5 *г* **III** кипятят 6 час. и фракционируют; выход 4-(β-N-пиперидилэтил)-пиридина 55%, т. кип. 101°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,5236. 4,7 *г* **II**, 12 *г* **X**·HCl и 8,5 *г* **I** кипятят 6 час., из эфир. экстракта выделяют 4-(α-метилен-β-пиперидилэтил)-пиридин, выход 43%, т. кип. 105—106°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,5298. Е. С.

22459. О высококипящих пиридиновых основаниях. Сообщение II. Реакция коллидина и нитроколлидинов с формальдегидом. Мелихар (Über hochsiedende Pyridinbasen. II. Mitteil.: Die Reaktion des Kollidins und der Nitrokollidine mit Formaldehyd. Melichar Franz), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1208—1210 (нем.)

Изучено взаимодействие 2, 4, 6-(**I**), 3-нитро-2, 4, 6-(**II**) и 3-нитро-2, 5, 6-коллидина (**III**) с CH_2O. Из **I** и **II** получены монометилольные производные, из **III** — моно- и диметилольное производные. 30 *мл* **I** и 12 *мл* 27%-ного CH_2O нагревают 20 мин. в трубке при 200°, отгоняют **I** с паром, отгоняют воду в вакууме и остаток фракционируют, получают 2,4-диметил-6-(β-оксиэтил)-пиридин (**IV**), выход 46,5%, т. кип. 113°/2*мм*, 132°/13 *мм*, т. пл. 51—55°. 6 *г* **IV** сплавляют с 1,4 *г* KOH, через ~ 12 час. нагревают до 170°, перегоняют в вакууме, дистиллат извлекают эфиром, сушат и фракционируют, выход 2,4-диметил-6-винилпиридина 89%, т. кип. 76—78°/13 *мм*. 20 *г* **II** нагревают с 14 *мл* 27%-ного CH_2O и 10 *мл* спирта (140°, 16 час.), отгоняют с паром **II** (6,5 *г*), упаривают в вакууме и остаток перегоняют, получают 3,7 *г* 3-нитро-2,4-диметил-6-(β-оксиэтил)-пиридина, т. кип. 150—154°/5 *мм*; пикрат, т. пл. 144° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 86° (из CH_3OH); пикрат бензоильного производного, т. пл. 133° (из сп.). 30 *г* **III**, 21 *мл* 27%-ного CH_2O и 15 *мл* спирта нагревают как в случае **II**, отгоняют с паром **III** (5 *г*), упаривают в вакууме и извлекают петр. эфиром 3-нитро-2,5-диметил-6-(β-оксиэтил)-пиридин (**V**), выход 36,7%, т. пл. 86° (из воды); пикрат, т. пл. 122,5° (из сп.), 30 *г* **III**, 42 *мл* 27%-ного CH_2O и 15 *мл* спирта нагревают 16 час. при 150—160°, отгоняют с паром и остаток экстрагируют $CHCl_3$. После обычной обработки получают 3-нитро-2,5-диметил-6-(β,β'-диоксиизопропил)-пиридин (**VI**), выход 18,4%, т. пл. 96° (из петр. эф.); дибензоильное производное, т. пл. 139° (из сп.). Для доказательства строения **V** нагревают с 15-кратным кол-вом конц. HNO_3 (100°, 2 часа), разбавляют водой и нейтрализуют содой, получают 3-нитро-2,5-диметилпиридинкарбоновую-6 к-ту, т. пл. 166° (из воды). Та же к-та образуется и при окислении **VI**. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 16083. А. Г.

22460. 3-метил- и 3-этил-2-(пиридил-2')-индол. Гао Е-шэн, Робинсон (3-methyl- and 3-ethyl-2-2'-pyridylindole. Kao Yee-Sheng, Robinson Robert), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2865—2870 (англ.)

В связи с предпринятой попыткой синтеза альстирина (коринантрина) получен ряд производных карболина и индола. Смесь 3,7 *г* этил-2-пиридилкетона в 30 *мл* эфира и 2,5 *г* $C_6H_5NHNH_2$ в 5 *мл* эфира оставляют на ~ 12 час., нагревают несколько минут (100°) и упаривают; 3 *г* полученного фенилгидразона в 100 *мл* спирта насыщают HCl при 0°, выдерживают 2 часа при ~ 20°, кипятят 1 час; через 20 мин. упаривают в вакууме до ~ 50 *мл*, осадок промывают спирт. р-ром HCl и спиртом, растворяют в воде и подщелачивают р-ром NaOH;

получают 3-метил-2-(пиридил-2′)-индол (I), выход 1,9 *г*, т. пл. 104—105° (из эф.); хлоргидрат, т. пл. 250—260° (из воды и сп.); пикрат, т. пл. 206—207° (из сп.); подметилат, т. пл. 205—206° (из CH_3OH, затем из сп.); УФ-спектр I мало отличается от УФ-спектра альстирина (приведены кривые). Аналогично из смеси 3,3 *г* пропил-2-пиридилкетона и 2,4 *г* $C_6H_5NHNH_2$ получают 3-этил-2-(пиридил-2′)-индол, т. пл. 75—76° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 219—220° (из сп.); пикрат, т. пл. 205° (из сп.); подметилат, т. пл. 206—207° (разл., из сп.). Р-р 44 *г* $C_6H_5COCH_2COCOOC_2H_5$ (II) и 26 *г* CH_3-$C(NH_2)$=$CHCOOC_2H_5$ (III) в 80 *мл* эфира оставляют на 24 часа при 0°, затем на 24 часа при ~ 20°; осаждается продукт присоединения (IV), т. пл. 113—114° (разл.) (Mumm, Böhme, Ber., 1921, **54**, 726 указывают т. пл. 148°), при перекристаллизации IV из спирта или CH_3-OH из маточного р-ра выделяют продукт конденсации (V), т. пл. 74—75°; эфир. фильтрат после отделения IV упаривают досуха, остаток нагревают совместно с IV (1 час, 130°) и получают 25 *г* V. Последний получают также при сплавлении 22 *г* II и 13 *г* III при 30°; сплав через 24 часа растирают с небольшим кол-вом спирта и нагревают до 130°; выход V 13 *г*. V нагревают 2 часа с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH, через 24 часа осадок растворяют в воде, подкисляют HCl и получают 2-метил-6-фенилпиридиндикарбоновую-3,4 к-ту (VI), т. пл. 219° (разл., из водн. HCOOH); фенилимид VI, полученный кипячением с $C_6H_5NH_2$, т. пл. 192—193° (из бзл., затем из сп.). 15 *г* этилового эфира VI восстанавливают действием $LiAlH_4$ в эфире и получают 2-метил-6-фенил-3,4-ди-(оксиметил)-пиридин, т. пл. 95°; пикрат, т. пл. 174—175° (разл., из CH_3OH). Смесь 22 *г* II и 10 *г* 4-аминопентен-3-она-2 выдерживают 96 час., добавляют 22 *г* пикриновой к-ты в 50 *мл* спирта, через 48 час. фильтрат упаривают, взбалтывают с эфиром и NH_4OH и из эфирной вытяжки выделяют этиловый эфир 3-ацетил-2-метил-6-фенилпиридинкарбоновой-4 к-ты (VII, VIII-к-та), выход 6,5 *г*, т. пл. 65—66° (из сп.). 2 *г* VII гидролизуют действием 8 *мл* 10%-ного KOH в CH_3OH и получают 1 *г* VIII, т. пл. 163—164,5°; при окислении VIII (в диоксане) избытком J_2 в щел. р-ре образуется VI. Р-р эквивалентных кол-в VII и $C_6H_5NHNH_2$ или NH_2NH_2 в небольшом кол-ве спирта нагревают (30 мин., 100°), растирают с эфиром, получают соответственно 1,6-дигидро-3,2′-диметил-6-оксо-1,6′-дифенилпиридино-(3′,4′-4,5)-пиридазин, т. пл. 182—183° (из бзл., затем сп.), или 1,6-дигидро-3,2′-диметил-6-оксо-6′-фенилпиридино-(3′,4′-4,5)-пиридазин, т. пл. 261—262° (из сп.). К смеси 170 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *г* 5-этил-2-метилпиридина (IX) добавляют 35 *г* Zn-пыли (50°, 3 часа), затем приливают 35 *мл* CH_3COOH, присыпают еще 15 *г* Zn-пыли и кипятят 2 часа; получают 2,5 *г* 4,5-диэтил-2-метилпиридина (X), т. кип. 102—104°/25 *мм*; пикрат, т. пл. 165—167° (из сп.); смесь 2 *г* X (неочищ.), 5 *мл* C_6H_5CHO и 1 *г* $ZnCl_2$ кипятят в атмосфере N_2 4 часа и выделяют 0,5 *г* 4,5-диэтил-2-стирилпиридина; пикрат, т. пл. 143—144° (из CH_3OH). Суспензию 1 *г* хлоргидрата триптамина и 2,1 *г* KOH в 20 *мл* эфира кипятят 30 мин., добавляют за 1 час р-р 0,92 *г* $C_6H_{11}CH_2COCl$ в 100 *мл* эфира, кипятят 8 час. и получают 0,6 *г* 3-(2-циклогексилацетамидоэтил)-индола (XI), т. пл. 82—83° (из водн. CH_3OH). К горячему р-ру 0,9 *г* XI в 40 *мл* толуола добавляют за 45 мин. 7 *г* P_2O_5; толуол декантируют и после разложения остатка ледяной водой, подкисления HCl (к-той), извлечения эфиром и подщелачивания водн. р-ром KOH получают 0,1 *г* 2-циклогексилметил-4,4-дигидро-β-карболина (XII), т. пл. 172—174° (из CH_3OH); подметилат, т. пл. 238—240°. Смесь 140 *мг* XII и 70 *мг* Se нагревают 10 мин. при 300°, извлекают эфиром, вытяжку упаривают до 2 *мл*, полученный неочищ. 2-циклогексилметил-β-карболин (XIII) (40 *мг*) растворяют в 15 *мл* эфира и пропускают через колонку с кизельгуром; т. пл. XIII 200° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 250—261° (из сп.); подметилат, т. пл. 260° (разл., из ацетона). Смесь 0,5 *г* триптамина и 0,5 *г* 4-метилциклогексилуксусной к-ты нагревают 30 мин. при 180—190°, обрабатывают эфиром и из эфир. р-ра выделяют 0,7 *г* 3-[2-(4′-метилциклогексилацетамидо)-этил]-индола (XIV), т. пл. 68—75° (из бзл.: спекается при 60°, расплав становится прозрачным при 80°). Аналогично, из 2-метилциклогексилуксусной к-ты (XV) или ее хлорангидрида получают 3-[2-(2′-метилциклогексилацетамидо)-этил]-индол (XVI), т. пл. 110—111° (из бзл.). К кипящему р-ру 1,5 *г* XIV в 40 *мл* C_6H_6 постепенно добавляют 15 *г* P_2O_5, через 45 мин. жидкость декантируют, остаток промывают C_6H_6, разлагают льдом и обрабатывают далее как при синтезе XII; полученный дигидрокарболин, выход 0,2 *г*, т. пл. 157—159° (из петр. эф.), нагревают с 0,1 *г* Se как при синтезе XIII и получают 50 *мг* 2-(4′-метилциклогексилметил)-β-карболина, т. пл. 204—205° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 235—236° (из сп.). К р-ру 1 *г* XVI в 40 *мл* C_6H_6 при кипячении присыпают за 1,5 часа 10 *г* P_2O_5, кипятят 2 часа и после обработки, как указано выше, получают 4,5-дигидро-2-(2′-метилциклогексилметил)-β-карболин, т. пл. 190—192° (из эф.); при нагревании 0,14 *г* этого дигидрокарболина с 70 *мг* Se (10 мин., 295—300°) образуется 2-(2′-метилциклогексилметил)-β-карболин, т. пл. 215° (из сп.); пикрат, т. пл. 233—234° (из сп.). Для получения XV дегидратируют этиловый эфир 1-окси-2-метилциклогексилуксусной к-ты (обработка $SOCl_2$ и пиридином в эфире при 0°), продукт р-ции гидрируют над Pt (из PtO_2), гидролизуют и после обработки XV $SOCl_2$ получают хлорангидрид, т. кип. 120—122°/35 *мм*; амид XV, т. пл. 155—156° (из бзл.). Несколько кристалликов альстирина осторожно нагревают со свежеперегнанным CH_3SO_4H, взбалтывают с C_6H_6 и небольшим кол-вом воды; при добавлении р-ра NaOH водный слой окрашивается в красный цвет; эта цветная р-ция характерна и для описанных выше низших гомологов альстирина. Т. А.

22461. Некоторые новые аспекты органической химии азота. Клемо (Some newer aspects of the organic chemistry of nitrogen. Clemo G. R.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2057—2068 (англ.)

Лекция, прочитанная 16 декабря 1954 г. в Английском химическом обществе. Рассмотрены некоторые из последних достижений в химии азотистых органич. соединений: исследование механизма фиксации азота бактериями почвы; изучение механизма хим. р-ций и процессов обмена в-в с применением соединений, меченных N^{15} и C^{14}; синтез многоядерных гетероциклических соединений с гетероатомом азотом, общим двум циклам (производных хинуклидина, пирроколина, пиридоколина и пирролизидина) в связи с установлением строения алкалоидов. Библ. 46 назв. А. Б.

22462. Восстановление муравьиной кислотой и её производными. II. Восстановление хинолина. Кост А. Н., Юдин Л. Г., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1947—1950

Показано, что при нагревании хинолина (I) с HCOOH (лучше в присутствии HCOONa) идет восстановление пиридинового кольца с одновременным формилированием; N-формил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (II) при этом получается с выходом 85%. Повидимому, процесс идет через стадию образования иона хинолиния. С худшим выходом (37%) II образуется при восстановлении I действием $HCONH_2$; в этом случае процесс осложняется конденсацией за счет формильной группы с отщеплением воды. Введение в р-цию каталитич. кол-в $(COOH)_2$, H_2SO_4, Ni и других в-в не улучшает выхода II. Смесь 0,1 моля I, 0,5 моля безводн. HCOOH и 0,5 моля HCOONa нагревают (140°, 21 час), разбавляют водой, подщелачивают р-ром NaOH и эфиром из-

в лекают II, выход 85%, т. кип. 145—147°/4 *мм*, т. пл. 38,5° (из эф.-петр. эф. при —15°). При кипячении (1 час) 12 *г* II с 50 *г* конц. HCl получают 1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолин, выход 94,4%, т. кип. 95—97°/3—4 *мм*, n_D^{20} 1,5951, d_4^{20} 1,0599; N-фенилкарбамидное производное, т. пл. 98° (из эф.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 15985. Б. Д.

22463. **Синтез азотсодержащих гетероциклов. Сообщение X. К вопросу о получении α-окси- и α-аминозамещенных гетероциклических соединений.** Дорнов, Нёйзе (Zur Darstellung von α-oxy- und α-aminosubstituierten Heterocyclen. Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen. X. Mitteilung. Dornow Alfred, Neuse Eberhard), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 4, 174—185 (нем.)

Изучена р-ция конденсации ацетоуксусного эфира (I), ацетилацетона (II), бензоилацетона (III) и оксиметиленциклогексанона (IV) с циануксусным эфиром (V) и малононитрилом (VI) в присутствии NH_3. Имелось в виду, что по аналогии с р-цией между 1,3-дикетонами и амидоамидином малоновой к-ты (Chem. Ber., 1951, **84**, 296), продуктом конденсации явятся производные пиридина или 5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолина с аминогруппой в α-положении. Выяснено, что условием, благоприятствующим образованию этих соединений, является предварительный контакт дикетона с NH_3 и применение CH_3OH в качестве р-рителя при проведении р-ции. В других условиях р-ция протекает главным образом в направлении образования α-оксипроизводных. Высказано мнение, что NH_3 реагирует не с CN-, а с CO-группой образующегося из дикетона и промежуточного аддукта. Эквимолекулярные кол-ва I и V при избытке NH_3 подвергали взаимодействию в течение 1—24 час., варьируя условия р-ции, при 20—200° в присутствии р-рителей (вода, водн. спирт, абс. CH_3OH, абс. эфир, абс. C_6H_6) или без них, с добавлением NH_4SCN, $CH_3C_6H_4SO_3NH_4$, $NaNH_2$, $AlCl_3$, или без этих добавок; продукт р-ции выделяли добавлением воды. Во всех опытах единственным продуктом р-ции был 2,6-диокси-4-метил-3-цианпиридин, выход 85—90% (кипячение в водн. спирте, 1—5 часа), 80—95% (в абс. CH_3OH, 6—24 часа, 100—200°), 80—90% (в присутствии NH_4SCN, без р-рителя, 120—170°, 5—12 час.). В тех же условиях при конденсации II с V и III с IV единственным продуктом р-ции были соответственно 2-окси-4,6-диметил-3-цианпиридин (VII), выход до 85% и 2-окси-4-метил-6-фенил-3-цианпиридин, выход 20—60%. При взаимодействии эквимолекулярных кол-в V и IV (20°, 8 дней, в насыщ. аммиаком водн. CH_3OH), наряду с 2-окси-3-циан-5,6,7,8-тетрагидрохинолином (VIII), выход 30—40%, и амидом 2-окси-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (IX), выход 15%, т. пл. 314—315° (разл.), образуется также амид 2-амино-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (X), в виде солеобразного соединения X с VIII (XI), выход XI 10—15%, т. пл. 195°. При обработке насыщ. водн. р-ра XI HCl (к-той) выпадает VIII, и из маточного р-ра, после упаривания выделяют X. При длительном нагревании 0,695 *г* VIII, 0,77 *г* X в 100 *мл* воды снова получают XI, выход 90%. Если V и IV в насыщ. NH_3 водн. CH_3OH кипятить 5 час. при периодич. пропускании NH_3, VIII образуется с выходом 70%. При нагревании эквимолярной смеси V и IV в спирте с двойным против теории кол-вом NH_3 при 250° (6 час., автоклав), образуется только IX, выход 55%. IX получен также из X: к охлажд. р-ру 0,5 *г* X в 6 *мл* 20%-ной H_2SO_4 прибавляют 0,37 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды и оставляют на 2 часа; выход 70%. При кипячении (6 час.) IX с избытком $(CH_3CO)_2O$ получают амид 2-ацетокси-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты, выход 50—60%, т. пл. 270—271° (из 80%-ного CH_3OH). Кипячением (4 часа) с конц. HCl или обработкой $NaNO_2$ в H_2SO_4 IX превращают в 2-окси-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолинкарбоновую-3 к-ту (XII), выходы соответственно 55 и 65%. При т-ре плавления XII декарбоксилируется с образованием 2-окси-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолина (XIII). Найдено, что образование α-аминопроизводных происходит несколько более гладко при конденсации дикетонов с VI. В охлажд. насыщ. NH_3 р-р 0,04 моля II в 80 *мл* абс. CH_3OH вносят р-р 0,048 моля VI в CH_3OH, снова насыщают NH_3, через 12 час. прибавляют несколько капель воды, через ~ 6 час. сливают реакционную жидкость с маслообразного побочного продукта (2, 4, 6-трицианметил-1, 3, 5-триазина) и прибавляют к ней 20 *мл* воды; через 12 час. получают кристаллич. смесь 2-амино-4,6-диметил-3-цианпиридина (XIV) и VII. Смесь обрабатывают при нагревании небольшим кол-вом 3%-ной HCl, фильтруют от VII и из фильтрата р-ром NH_3 осаждают XIV; выход 24%, т. пл. 247—249° (из воды); пикрат, т. пл. 221—222° (разл.); выход VII 35—40%, т. пл. 285—287° (из воды). VII получен также действием $NaNO_2$ (0,001 моля) на р-р XIV (0,00068 моля) в 4 *мл* 10%-ной H_2SO_4; выход 80%. В свою очередь для доказательства строения XIV, полученный известными методами VII превращен в XIV: смесь 10 *г* VII, 12 *г* $POCl_3$ и 1 *г* PCl_5 кипятят 5 час. и выливают на лед; получают 2-хлор-4,6-диметил-3-цианпиридин (XV), выход 65%, т. пл. 104° (из разб. сп.). Смесь 1 *г* XV в 30 *мл* насыщ. аммиаком CH_3OH нагревают при 160° 20 час.; выход XIV 80%. Конденсацией VI с оксиметиленметилэтилкетоном аналогично указанному выше при конденсации VI с II получены: 2-амино-5,6-диметил-3-цианпиридин (XVI), выход 14—17%, т. пл. 218° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 200—201° и соответствующее ему 2-оксисоединение (XVII), выход 20%, т. пл. 276—277° (из разб. сп.). При конденсации VI с IV получают 2-амино-3-циан-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин (XVIII), выход 22—25%, т. пл. 195° (из разб. сп.). Действием $NaNO_2$ и H_2SO_4 на XVI и XVIII получены соответственно XVII и 2-окси-3-циан-5,6,7,8-тетрагидрохинолин. К нагретой до 40° смеси 0,012 моля XVIII, 0,024 моля $CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$ и 50 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ прибавляют по каплям 15 *мл* 10%-ного р-ра $N(CH_3)_3$ в C_6H_6 (т-ра поднимается до 50—60°), нагревают 9 час., отгоняют р-рители, остаток обрабатывают 30 *мл* воды и затем несколько раз CH_3OH; получают 2-(*бис*-ацетамидобензолсульф)-амидо-3-циан-5,6, 7, 8-тетрагидрохинолина, выход 55%, т. пл. 244—245° (разл.; из лед. CH_3COOH). В целях выяснения способности соединений типа 2-аминотетрагидрохинолина к конденсации, изучена р-ция метилового эфира 2-амино-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (XIX) с малоновым эфиром (XX), которая привела к метиловому эфиру 2,4-диоксициклогексено-6,7-нафтиридин-1,8-карбоновой-3 к-ты (XXI). Через охлажд. смесь 320 *г* свежеперегнанного метилового эфира циануксусной к-ты и 160 *мл* абс. спирта пропускают ток сухого HCl до привеса 120 *г* и оставляют на 24 часа при охлаждении; получают $CH_3OOCCH_2C(OC_2H_5)=NH\cdot HCl$ (XXII), выход 30—35%, т. пл. 80—82° (разл.). Взаимодействием 0,8 моля XXII с охлажд. р-ром K_2CO_3 под эфиром получают эфирный р-р свободного иминоэфира, к нему прибавляют 0,3 моля IV, отгоняют бо́льшую часть р-рителя, остаток нагревают 15 час. на водяной бане; получают XIX, выход 34%, т. кип. 187—190°/13 *мм*, т. пл. 120° (из сп.). При кипячении XIX (0,15 *г*) с конц. HCl (3 *мл*) 20 мин. получена XII, которая декарбоксилированием превращена в XIII (ср. Chem. Ber., 1951, 84, 302). К охлажд. р-ру 0,1 *г-атома* Na в 30 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 0,1 моля XX и (через короткое время) 0,007 моля XIX, взбалтывают смесь до растворения на голом пламени, кипятят 6 час. на водяной бане, затвердевшую массу обрабатывают 1 час, 1 *л* воды при нагре-

вании, фильтруют, осадок обрабатывают 2—3 *л* слабоподщелоченной воды и объединенные водн. р-ры подкисляют; получают **XXI**, выход 70%, т. пл. 240—241° (разл.; из сп.). **XXI** получен также при р-ции **XX** с этиловым эфиром 2-амино-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (р-ция завершается переэтерификацией с CH_3OH, примененным в качестве р-рителя) и из **XIX** с метиловым эфиром малоновой к-ты; в последнем случае выход 66%. При кипячении с 5%-ным р-ром NaOH (4 часа) или конц. HCl (8 час.) **XXI** омыляется и декарбоксилируется с образованием 2,4-диоксициклогексено-6,7-нафтиридина-1,8; выходы соответственно 85 и 90%, т. пл. 335° (разл.; из сп.). Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 3893. А. Т.

22464. Бескислотный метод получения хинальдина. Залукаев Л. П., Банковский Ю. А., Докл. АН СССР, 1955, 100, № 4, 705—706

Предложен метод синтеза хинальдина (I), основанный на термич. разложении *транс*-2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (II); при этом образуются I, анилин (III) и тетрагидрохинальдин (IV). 1 моль **III** растворяют в 200 *мл* спирта, приливают 1 моль CH_3-CHO и смесь, содержащую II с примесью его *цис*-изомера (см. Изв. АН ЛатвССР, 1951, 5, 747), разгоняют. Из фракции 170—360° отгоняют с колич. выходом **III**. Остаток растворяют в 400 *мл* 10%-ной HCl, обрабатывают $NaNO_2$, полученный нитрозо-**IV** (13—14 *г*) отделяют и из водного р-ра после подщелачивания извлекают эфиром **I**, выход 44,8%, т. кип. 238—255°. При получении больших кол-в **I** процесс нитрозирования опускают, ограничиваясь фракционированием смеси эквимолекулярных кол-в **III** и CH_3CHO в спирте. Т. К.

22465. Циклические амидины. Часть II. Производные 2-амино-4-оксихинолина. Хардман, Партридж (Cyclic amidines. Part II. Derivatives of 2-amino-4-hydroxyquinoline. Hardman R., Partridge M. W.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3878—3884 (англ.)

Реакция эквимолекулярных кол-в арилсульфониевых солей ариламинов (I) с этиловыми эфирами циануксусных к-т (II) приводит к замещ. 2-амино-4-оксихинолинам (III). Р-ция сопровождается образованием ряда

X–C₆H₃(Y)–NH_3^+ } Z^- + $NCCHRCOOC_2H_5$ → [X,Y-замещ. 4-OH-3-R-2-NH_2-хинолиний (N^+–H)] } Z^-
I II III

побочных продуктов. Так, из **I** (X = Y = H, Z = $C_6H_5SO_3$) (**Ia**) и **II** (R = H) при 210°, кроме ожидаемого **III** (X = Y = R = H, Z = $C_6H_5SO_3$) (**IIIa**), образуются: ацетанилид (**IV**), N-фенилацетамидин (**V**), анилид α-цианоуксусной к-ты (**VI**) и дианилид малоновой к-ты (**VII**); эта же р-ция при 180° приводит к **III**, **VI** и анилиду α-N-фениламидиноуксусной к-ты (**VIII**). Однако, ни **VI** ни **VIII** не являются промежуточными соединениями, так как нагревание **VI** с **Ia** при 210° приводит только к 4% **IIIa** и 13% **VIII**, а нагревание **VIII** с **Ia** не приводит к **IIIa**. Из **II** (R=H) и тиогликолевой к-ты (**IX**) получается тиоимидный эфир (**X**), р-ция которого с $C_6H_5NH_2$ при 20° ведет к α-этоксикарбонил-N-фенилацетамидину (**XI**), а при нагревании **X** и $C_6H_5NH_2$ образуется **VIII**. **XI** не обнаружен среди побочных продуктов в р-ции **Ia** с **II** (R = H). **I** (X = NO_2, Y = H, Z = $C_6H_5SO_3$) (**Iб**) очень энергично реагирует с **II** (R = H), но соответствующего **III** выделить не удалось. 2-амино-4-оксихинолин (**XII**) с $NaNO_2$ в конц. H_2SO_4 образует оксим хинизатина (**XIII**). Из ω-цианоацетофенона (**XIV**) и **Ia** получен ω-N-фениламидиноацетофенон (**XV**) и немного 2-анилино-4-фенилхинолина (**XVI**). Попытки получения 3,3-дизамещенных дигидрохинолинов при р-ции этилового эфира дибензилциануксусной к-ты (**XVII**) с **Ia** или с **I** (X = OCH_3, Y = H, Z = $C_6H_5SO_3$) (**Iв**) оказались неудачными; при этом происходит отщепление карбэтоксигруппы с образованием соответственно 1,3-дифенил-2-N-фениламидинопропана (**XVIII**) и 2-N-*n*-метоксифениламидино-1,3-дифенилпропана (**XIX**). Если в качестве **I** брать соли эфиров антраниловой к-ты **I** (X=H, Y = COOR′), то направление р-ции изменяется. Из **II** (R=H) и **I** (X=H, Y=$COOC_2H_5$, Z = $C_6H_5SO_3$) (**Iг**) при 140° получается бензолсульфонат 2-карбэтоксиметил-4-оксихиназолина (**XXa**) и, вероятно, 2-(2,4-диокси-3-хинолил)-4-оксихиназолин (**XXI**); в тех же условиях при р-ции **I** (X = H, Y = $COOCH_3$, Z = *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) (**Iд**) с **II** (R = H) происходит эфирный обмен и образуется *n*-толуолсульфонат-2-карбметоксиметил-4-оксихиназолина (**XXб**); проведение р-ции **Iг** с **II** (R = H) при 210° приводит к смеси 4-окси-2-метилхиназолина (**XXII**) и **XXI**. Как **XXa**, так и **XXб** при нагревании в CH_3COOH превращаются в **XXII**. Нагревание **XXб** с метиловым эфиром антраниловой к-ты (**XXIII**) дает смесь **XXI** и **XXII**. **XXI** действием $POCl_3$ превращен в дихлорсоединение $C_{17}H_9ON_3Cl_2$ (**XXIV**), растворимое в щелочах. Попытки ацилирования **XXI** оказались неудачными. Приготовлены: **I** (X = Y = CH_3, Z = $C_6H_5SO_3$), т. пл. 194—195° (из *изо*-C_3H_7OH); **I** (X = H, Y = $COOC_2H_5$, Z = $C_6H_5SO_3$), т. пл. 164° (из *изо*-C_3H_7OH); **I** (X = H, Y = OCH_3, Z = C_6H_5-SO_3), т. пл. 206° (из сп.); бензолсульфонат 2-метокси-5-метиланилина, т. пл. 202—203° (из *изо*-C_3H_7OH); **Iб**, т. пл. 239° (разл., из этилацетата). Смесь 11,3 *г* **II** (R = H) и 26,5 *г* **I** (X = Y=H, Z=*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) нагревают 75 мин. при 210°, добавляют 40 *мл* воды, 20 *мл* спирта и 50 *мл* насыщ. р-ра Na_2CO_3, смесь встряхивают с 20 *мл* $CHCl_3$, получают **XII**, выход 31%, т. пл. 301—302° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 258—259° (разл., из сп.). Р-р 5 *г* **XII** в 20 *мл* конц. H_2SO_4 обрабатывают в течение 20 мин. при 0° 5 *г* $NaNO_2$, оставляют на 12 час., получают **XIII**, выход 88%, т. пл. 209—210° (разл., из водн. CH_3COOH). Из **Ia** и **II** (R=H) аналогично получают **IIIa**, выход 34%, т. пл. 248—249° (из воды); сульфат **XII**, т. пл. 247—248° (из воды). Из маточного $CHCl_3$-р-ра выделяют **IV**, остаток обрабатывают пикриновой к-той (**XXV**), получают пикрат **V**, т. пл. 191—192° (из сп.) и пикрат, **XII**. В другом опыте выделяют **VI**, т. пл. 198—199°, и **VII**, т. пл. 224—225°. 25, 1 *г* **Ia** и 11,3 *г* **II** (R = H) (30 мин. при 180°) дают **VI**, выход 8% и **VIII**, выход 15%, т. пл. 176,5—177° (разл., из сп.), бензолсульфонат, т. пл. 174° (из этилацетата); из щел. р-ра получают **XII**, выход 5%. Смесь 3,2 *г* **VI** и 5 *г* **Ia** нагревают 1 час при 210°, получают **XII**, выход 4%; водонерастворимый остаток экстрагируют молочной к-той (**XXVI**), а затем подщелачивают, получают **VIII**, выход 13%. Смесь **I** (X=CH_3, Y = H, Z=$C_6H_5SO_3$) и **II** (R=H) нагревают 1 час при 210°, обрабатывают $CHCl_3$, получают **III** (X = CH_3, Y = R = H, Z = $C_6H_5SO_3$), выход 39%, т. пл. 283—287° (разл., из воды); р-р соли в водн. спирте обрабатывают NH_3, получают 2-амино-4-окси-6-метилхинолин, т. пл. 341—342° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 274—275° (разл., из сп.). Аналогично получены **III** (X = H, Y = CH_3, R = H, Z = $C_6H_5SO_3$), выход 34%, т. пл. 295—296° (разл., из *изо*-C_3H_7OH), 2-амино-4-окси-8-метилхинолин, т. пл. 308—311° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 240—241° (разл., из водн. сп.), **III** (X = Y = CH_3, R = H, Z = $C_6H_5SO_3$), выход 39%, т. пл. 309—312° (разл., из водн. сп.), 2-амино-4-окси-6,8-диметилхинолин, т. пл. 317—321° (разл., из сп.), пикрат, т. пл. 261—262° (разл., из водн. сп.); **III** (X = OCH_3, Y = R=H, Z = $C_6H_5SO_3$), выход 29%, т. пл. 297—298,5° (разл., из водн. сп.), 2-амино-4-окси-6-мет-

оксихинолин, т. пл. 293—295° (разл., из *н*-C_4H_9OH-бзл.), пикрат, т. пл. 266—267° (разл., из водн. сп.); **III** (X = H, У = OCH_3, R = H, Z = $C_6H_5SO_3$), выход 28%, т. пл. 301—302° (разл., из воды), 2-амино-4-окси-8-метоксихинолин, т. пл. 313,5—315° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 251—251,5° (разл., из сп.); 2-амино-4-окси-8-метокси-5-метилхинолин, т. пл. 266—268,5° (разл., из водн. сп.), бензолсульфонат, выход 47%, т. пл. 312—313° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 239—240° (разл., из водн. сп.). Смесь **I** (X=OH, У = H, Z = $C_6H_5SO_3$) и **II** (R = H) нагревают 1 час при 210°, обрабатывают как для **XII**, получают 2-амино-4,6-диоксихинолин, выход 17%, т. пл. 348—349° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 280—281° (разл., из водн. сп.). Аналогично получают: 2-амино-6-хлор-4-оксихинолин, выход 21%, т. пл. 358—361° (разл., из сп.), пикрат, т. пл. 282—285° (разл., из сп.), 2-амино-8-хлор-4-оксихинолин, выход 8%, т. пл. 321—323° (разл., из водн. сп.), бензолсульфонат [**III** (X = R = = H, У = Cl, Z = $C_6H_5SO_3$)], т. пл. 295—296° (разл., из воды), пикрат, т. пл. 233—235° (разл., из водн. сп.). Смесь 8,5 *г* **II** (R = *н*-C_4H_9) и 14 *г* **I** (X = У = H, Z = *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) нагревают 2 часа при 210°, обрабатывают спиртом, получают **III** (X = H, R = *н*-C_4H_9, Z=*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$), выход 54%, т. пл. 227—229° (из воды); 2-амино-3-*н*-бутил-4-оксихинолин, т. пл. 237—238° (разл., из водн. сп.). Смесь **Iв** и **II** (R=*н*-C_4H_9) нагревают 2 часа при 210°, обрабатывают $CHCl_3$, получают **III** (X = OCH_3, У = H, R = *н*-C_4H_9, Z = =$C_6H_5SO_3$), выход 45%, т. пл. 218—219° (из водн. сп.), 2-амино-3-*н*-бутил-4-окси-6-метоксихинолин, т. пл. 233—235° (разл., из сп.), пикрат, т. пл. 229—230,5° (разл., из сп.). Аналогично получены: из **Iа** и **II** (R = = $CH_2C_6H_5$) — 2-амино-3-бензил-4-оксихинолин, выход 53%, т. пл. 298,5—300,5° (разл., из водн. сп.), **III** (X = У = H, R = $C_6H_5CH_2$, Z = $C_6H_5SO_3$), т. пл. 239—240° (из сп.), пикрат, т. пл. 238,5—239° (разл., из *изо*-C_3H_7OH); из **Iв** и **II** (R = $C_6H_5CH_2$) — 2-амино-3-бензил-4-окси-6-метоксихинолин, выход 47%, т. пл. 303—304° (разл., из водн. сп.), **III** (X = OCH_3, У = H, R = $C_6H_5CH_2$, Z = $C_6H_5SO_3$), т. пл. 263—264° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 270—271° (разл., из водн. CH_3COOH); из **Iа** и **II** (R = C_6H_5) — 2-амино-4-окси-3-фенилхинолин, выход 53%, т. пл. 345—349° (разл., из водн. сп.), **III** (X = У = H, R = C_6H_5), т. пл. 253—255° (разл., из *н*-C_4H_9OH), пикрат, т. пл. 221—222,5° (разл., из водн. сп.); из **Iв** и **II** (R = C_6H_5) — 2-амино-4-окси-6-метокси-3-фенилхинолин, выход 35%, т. пл. 366—368° (разл., из водн. CH_3COOH), **III** (X = = OCH_3, У = H, R = C_6H_5, Z = $C_6H_5SO_3$), т. пл. 246—247° (из *изо*-C_3H_7OH), пикрат, т. пл. 228—230° (разл., из сп.). Смесь **II** (R = H) и **IX** насыщают сухим HCl и оставляют на 4 часа при 0°, получают **X**, к которому добавляют р-р $C_6H_5NH_2$ в абс. спирте, и через 72 часа выделяют пикрат **XI**, выход 1,6%, т. пл. 146—147° (из *изо*-C_3H_7OH). Смесь **X** (из 11,3 *г* **II** (R = =H)) и 20 *г* $C_6H_5NH_2$ нагревают 4 часа при 100° и выделяют **VIII**, выход 11%. К смеси 9,3 *г* $C_6H_5NH_2$ и 11,3 *г* **II** (R = H) при 130° постепенно добавляют 13,4 *г* $AlCl_3$, смесь нагревают 30 мин. при 130—140° и выделяют **VIII**, выход 26%. Смесь 14,5 *г* **XIV** и 25,1 *г* **Iа** нагревают 1 час при 210°, обрабатывают водой и спиртом, добавляют NaOH, экстрагируют водн. **XXVI** и осаждают, получают **XV**, выход 14%, т. пл. 162° (из бзл.), пикрат, т. пл. 147—148° (разл., из *изо*-C_3H_7OH); из маточного бензольного р-ра выделяют **XVI**, выход 3%, т. пл. 190° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 240—241,5° (разл., из CH_3OH). Смесь 7,6 *г* **XVII** и 9,4 *г* **Iа** нагревают 3 часа при 210° и выделяют (очищая через лактат) **XVIII**, выход 17%, т. пл. 176—177,5° (из циклогексана), пикрат, т. пл. 171—172° (из водн. CH_3COOH). Аналогично из **XVII** и **Iв** получают **XIX**, выход 9%, т. пл. 135—135,5° (из циклогексана). Смесь 5,7 *г* **II** (R = H) и 16,2 *г* **Iг** нагревают 2 часа при 140°, экстрагируют спиртом **XXа**, выход 19%, т. пл. 205—206° (разл., из сп.), основание, т. пл. 163—164° (разл., из бзл.); из остатка после экстракции спиртом получают **XXI**, выход 31%, т. пл. 353—355° (разл., из лед. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ (в 0,02 н. NaOH) 221 *мμ* (ε 53900), 285 *мμ* (ε 17000), 304 *мμ* (ε 18000). Аналогично из **II** (R = H) и **Iд** получают **XXб**, выход 17%, т. пл. 221—223° (разл., из лед. CH_3COOH и сп.), основание, т. пл. 184—185° (разл., из бзл.); из CH_3COOH-р-ра выпадает *n*-толуолсульфонат **XXII**, т. пл. 276—277° (разл.). Смесь 32,3 *г* **Iг** и 11,3 *г* **II** (R = H) нагревают 1 час при 210°, экстрагируют водой, получают бензолсульфонат **XXII**, выход 14%, т. пл. 245—245,5° (из водн. *изо*-C_3H_7OH), **XXII**, т. пл. 240,5—241°, пикрат, т. пл. 210—211° (разл.); из нерастворимого в воде остатка получают **XXI**, выход 40%. Смесь 16,2 *г* **XXб** и 6,2 *г* **XXIII** нагревают 2 часа при 180—200°, экстрагируют лед. CH_3COOH, из остатка получают **XXI**, выход 50%. 1 *г* **XXI** кипятят 4 часа с 4 *мл* $POCl_3$, смесь выливают в воду, получают **XXIV**, выход 55%, т. пл. 260,5—261,5° (разл., из сп. и бзл.). Р-р 1 *г* **XXа** в лед. CH_3COOH кипятят 1 час, осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, получают **XXII**. При кипячении **XXб** в лед. CH_3COOH (30 мин.) получают *n*-толуолсульфонат **XXII**, выход 82%. Часть I см. РЖХим, 1956, 19292.

Г. Ш.

22466. **Циклические амидины. Часть III. 2-ациламино-4-алкоксихинолины. Хардман, Партридж** (Cyclic amidines. Part III. 2-acylamino-4-alkoxyquinolines. Hardman R., Partridge M. W.), J. Chem. Soc., 1955, Feb., 510—515 (англ.)

Приготовлен ряд эфиров и ацильных производных 2-амино-4-оксихинолина (**I**) для исследования на биологич. активность. При действии избытка CH_2N_2 на **I** образуется 2-амино-4-метоксихинолин (**II**); в то же время Na-соль **I** или Ag-соль **I** (**III**) с CH_3J дает только 5% **II**. Р-ция **III** с алкилгалогенидами (кроме CH_3J) и алкилендигалогенидами ведет к соответствующим 2-амино-4-алкоксихинолинам, строение которых доказывается деалкилированием; так, 2-амино-4-этоксихинолин (**IV**) при кипячении с водн. HBr дает **I**; р-ция 2-амино-4-*н*-бутоксихинолина (**V**) с HNO_2 ведет к 4-*н*-бутокси-2-оксихинолину (**VI**) [так как р-ция ведется в HCl (к-те), то одновременно образуется 4-*н*-бутокси-2-хлорхинолин (**VII**)]; **VI** при обработке HBr переходит в 2,4-диоксихинолин (**VIII**). Попытка алкоксильного обмена (Berinzaghi и др., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1357) у **V** была безуспешной. **II** вступает в р-цию с хлорангидридами ароматич. к-т в присутствии $(C_2H_5)_3N$, образуя соответствующие амиды. **I** при р-ции с $(CH_3CO)_2O$ или CH_3COCl образует 2-ацетамидо-4-оксихинолин (**IX**); ацетилирование **II** ведет к 2-ацетамидо-4-метоксихинолину (**X**); последний также получен при взаимодействии **IX** с CH_2N_2. Из 2-амино-4,6-диоксихинолина (**XI**) и CH_2N_2 получают смесь 2-амино-4,6-диметоксихинолина (**XII**) и 2-амино-4-окси-6-метоксихинолина (**XIII**); **XIII** при кипячении с HBr дает бромистый 2-амино-4,6-диоксихинолиний (**XIV**). 2-амино-4-окси-8-метоксихинолин (**XV**) или 2-амино-4-окси-8-метокси-5-метилхинолин (**XVI**) с HJ дают 2-амино-4,8-диоксихинолин (**XVII**) или 2-амино-4,8-диокси-5-метилхинолин (**XVIII**). Взаимодействие $NCCH_2COOC_2H_5$ с бензолсульфонатом *о*-оксианилина (**XIX**) ведет не к ожидаемому **XVII**, а к смеси 2-метилбензоксазола (**XX**), *о,о'*-диоксидианилида малоновой к-ты (**XXI**) и $C_6H_5SO_3NH_4$. Бромированием **I** получен 2-амино-3-бром-4-оксихинолин (**XXII**), который при обработке HNO_2 переходит в 3-бром-2,4-диоксихинолин (**XXIII**); **XXIII** получен также бромированием **VIII** в лед. CH_3-COOH или в HCOOH, в последнем случае наряду с **XXIII** образуется дибром-2,4-диоксихинолин (**XXIV**).

При окислении **XXIII** или **VIII** действием $KMnO_4$ получен изатин (**XXV**). Ни одно из синтезированных соединений не проявило заметной биологич. активности. К р-ру 16 *г* **I** в 400 *мл* CH_3OH прибавляют при 3° за 6 час. 9 порций по 130 *мл* эфир. р-ра CH_2N_2 (из 14 *г* $H_2NCON(NO)CH_3$ каждая), смесь оставляют на 3 дня, удаляют р-ритель, остаток экстрагируют р-ром NaOH получают обратно 1 *г* **I**; из нерастворимого остатка получают **II**, выход 71%, т. пл. 195—196° (из бзл.), бензолсульфонат, т. пл. 203—204° (из *изо*-C_3H_7OH). К суспензии **III** (из 12 *г* **I**, 2,3 *г* Na и 17 *г* $AgNO_3$) в 250 *мл* спирта добавляют при кипячении (18 час.) 22 *г* C_2H_5Br, фильтруют, фильтрат упаривают, остаток соединяют с в-вом, полученным при обработке р-ром NaOH осадка на фильтре, добавляют водно-спиртовой р-р $C_6H_5SO_3H$, получают бензолсульфонат **IV**, выход 38%, т. пл. 229° (из *изо*-C_3H_7OH); **IV**, т. пл. 164—165° (из бзл.). Р-р 3 *г* **IV** в 30 *мл* 48%-ной HBr кипятят 3 часа, отгоняют к-ту, подщелачивают (на титановый желтый) водн. NaOH, нейтрализуют HCl (к-той), получают **I**, выход 86%, пикрат, т. пл. 263—265° (разл.). Аналогично **IV** из **I** получают (приводятся выход в %, т. пл. в °С, т. пл. бензолсульфоната в °С): 2-амино-4-*н*-пропоксихинолин, 65, 142—142,5 (из бзл.), 191,5—192,5 (из сп.); 2-амино-4-изопропоксихинолин, 61, 140 (из бзл.), 212 (из сп.); **V**, 46, 167—169 (из петр. эф.), 175—176 (из сп.), нитрат, т. пл. 172—173° (из *изо*-C_3H_7OH); 2-амино-4-*н*-амилоксихинолин, 74, 141—142 (из бзл.), 166,5—167 (из сп.); 2-амино-4,1′-метилбутоксихинолин, 37, 101—102 (из циклогексанола), 191—191,5 (из *изо*-C_3H_7OH); 2-амино-4-*н*-октилоксихинолин, 63, 128—129 (из циклогексанола), 145—146 (из *изо*-C_3H_7OH); 1,3-*бис*-(2-аминохинолил-4-окси)-пропан, 49, 256—258 (разл., из водн. сп.)—, дибензолсульфонат, т. пл. 227,5—228,5° (разл., из сп.). К суспензии 6,5 *г* **V** в конц. HCl прибавляют при 0° 4,1 *г* $NaNO_2$, оставляют на 12 час. при 0°, добавляют 2 *г* $NaNO_2$, смесь нагревают 10 мин. при 100°, получают **VI**, выход 78%, т. пл. 184—185° (из водн. сп.); из маточного р-ра получают **VII**, выход 19%, т. пл. 88—89° (из водн. CH_3OH). От р-ра 1 *г* **VI** в 30 *мл* 48%-ной HBr отгоняют 25 *мл* дистиллата, остаток нейтрализуют (на титановый желтый) водн. NaOH, р-р нейтрализуют HCl (к-той), получают 0,3 *г* **VIII**, т. пл. 352—354° (разл.), ацетильное производное, т. пл. 213—214°. Из 5 *г* **V** в 10 *мл* конц. H_2SO_4 при обработке $NaNO_2$ получают **VI**, выход 80%. Смесь 2,1 *г* **II**, 2,1 *г* C_6H_5COCl, 3 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час., выпаривают досуха, получают 2-бензамидо-4-метоксихинолин, выход 42%, т. пл. 77—81° (из водн. сп. и эф.). Аналогично получают (приводятся выход в %, т. пл. в °С): 2-*п*-анисамидо-4-метоксихинолин, 84, 133—134 (из водн. сп.) (в условиях р-ции Шоттена—Баумана ацилирование не имеет места); 4-метокси-2-пиперонамидохинолин, 75, 187,5 (из сп.); 2-(3,4-диметоксибензамидо)-4-метоксихинолин, 97, 154 (из сп.); 2-дифенилацетамидо-4-метоксихинолин, 77, 156—157 (из CH_3OH); 4-метокси-2-фенилацетамидохинолин, 66, 245—246 (разл., из сп.) (в присутствии пиридина или водн. NaOH выходы равны 14 и 31%). Смесь 4 *г* **I**, 5,5 *г* $(CH_3CO)_2O$, 6 *мл* лед. CH_3COOH и 2 капли конц. H_2SO_4 кипятят 30 мин., выливают в воду, получают **IX**, выход 73%, т. пл. 302—303° (разл., из разб. CH_3COOH) (ацетилирование не протекает в отсутствие H_2SO_4). Смесь 4 *г* **I**, 6,4 *г* CH_3COCl, 60 *мл* пиридина и 2 капель пиперидина кипятят 3 часа, получают хлоргидрат **IX**, выход 89%, т. пл. 315—317° (из воды). Из **II** в присутствии H_2SO_4 получают **X**, выход 93%, т. пл. 250—251° (из сп.). Из 0,55 *г* **IX** и CH_2N_2 [из 7 *г* $H_2NCON(NO)CH_3$] в 40 *мл* CH_3OH получают **X**, выход 80%. Из **XI** и CH_2N_2 получают **XII**, выход 43%, т. пл. 188,5—189° (из бзл.), и **XIII** (из маточного р-ра), выход 32%, т. пл. 293—295° (разл.). **XIII** кипятят 7 час. с HBr (к-той), получают **XIV**, выход 92%, т. пл. 280—281° (разл., из лед. CH_3COOH). **XV** обрабатывают HJ, получают **XVII**, выход 95%, хлоргидрат, т. пл. 301—302° (разл., из разб. HCl), пикрат, т. пл. 253—255° (разл., из водн. сп.) (деметилирование с 48%-ной HBr или 55%-ной HBr в лед. CH_3COOH не удается). **XVI** кипятят 12 час. с HJ, р-р выпаривают досуха, остаток экстрагируют водой, добавляют HCl (к-ту), получают хлоргидрат **XVIII**, выход 95%, т. пл. 333—334° (разл., из сп.), пикрат **XVIII**, т. пл. 268° (разл., из водн. сп.). Смесь 22,6 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$ и 53,4 *г* **XIX** (т. пл. 237—238°) нагревают 1 час при 180°, экстрагируют $CHCl_3$, отфильтровывают $C_6H_5SO_3NH_4$, выход 67%; из хлороформного экстракта получают **XX**, выход 22%, т. кип. 200—201°; из остатка (от **XX**) получают **XXI**, выход 17%, т. пл. 233,5—234,5° (разл., из сп.). К р-ру 2 *г* **I** в 32 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при кипении р-р 2 *г* Br_2 в 15 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 30 мин., оставляют на 12 час., получают бромистый 2-амино-3-бром-4-оксихинолиний, выход 93%, т. пл. 249—252° (разл., из лед. CH_3COOH); **XXII**, т. пл. 280—281° (разл., из водн. сп.), пикрат, т. пл. 244—245° (разл., из сп.). Р-р 12 *г* **XXII** в 25 *мл* конц. H_2SO_4 обрабатывают 12 *г* $NaNO_2$ 20 мин. при 0°, оставляют нагреваться до 20°, выливают на лед, получают **XXIII**, выход 83%, т. пл. 231—232° (разл., из лед. CH_3COOH), моноацетильное производное, т. пл. 228—229° (разл., из CH_3OH). Из 1 *г* **VIII** и 1 *г* Br_2 получают (аналогично **XXII**) **XXIII**, выход 90%, т. пл. 232—233° (разл.). Р-р 2 *г* **VIII** в 30 *мл* 98—100%-ной HCOOH обрабатывают р-ром 2 *г* Br_2 в 12 *мл* HCOOH (как для **XXII**), фракционной кристаллизацией из CH_3OH получают **XXIII** и **XXIV**, т. пл. 276—278° (разл., из CH_3OH); ацетат **XXIV**, т. пл. 254° (разл., из лед. CH_3COOH). К р-ру 5 *г* **VIII** в 50 *мл* 10%-ного водн. NaOH прибавляют при 80—85° 200 *мл* насыщ. водн. р-ра $KMnO_4$, фильтруют, подкисляют до pH 6, отделяют возвратившийся **VIII** (1,45 *г*), р-р подкисляют и нагревают, получают **XXV**, выход 41%, т. пл. 200—201°. Окислением 6 *г* **XXIII** 300 *мл* насыщ. водн. р-ра $KMnO_4$ получают **XXV**, выход 33%. Г. Ш.

22467. О некоторых тиохинолиновых производных. Сообщение II. S-замещенные производные α- и γ-тиохинолина. Монти, Франки (Sopra alcuni derivati tio-chinolinici.— Nota II.— Derivati S-sostituiti delle α e γ-tio-chinoline. Monti Lydia, Franchi Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 5—6, 510—515 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 30581) для исследования антибиотич. активности конденсацией 2-меркапто-4-метилхинолина (**I**) с метилолацетамидом (**II**), 2-меркапто-4,8-диметилхинолина (**III**) с метилолбензамидом (**IV**), **III** с метилолфталимидом (**V**), 4-меркапто-2,8-диметилхинолина (**VI**) с **IV** и **VI** с **V** получены соответственно 4-метил-2-(ацетамидометилмеркапто)-хинолин (**VII**), 4,8-диметил-2-(бензамидометилмеркапто)-хинолин (**VIII**), 4,8-диметил-2-(фталимидометилмеркапто)-хинолин (**IX**), 2,8-диметил-4-(бензамидометилмеркапто)-хинолин (**X**) и 2,8-диметил-4-(фталимидометилмеркапто)-хинолин (**XI**). Структура полученных соединений подтверждена щел. или кислотным гидролизом с выделением CH_2O, NH_3 и соответствующих исходных меркаптохинолинов. 1 *г* **I** и 1 *г* **II** в 25 *мл* CH_3COOH + + несколько капель конц. HCl кипятят 30—40 мин., разбавляют водой, подщелачивают, получают **VII**, т. пл. 135—136° (из сп.); пикрат, т. пл. 169—170°. Аналогично синтезированы (указаны в-во, т. пл. в °С, т.пл. пикрата в °С): **VIII**, 119—120, 166—167; **IX**, 172,—; **X**, 142—144, 170—171; **XI**, 162, 224—225. Л. Я.

22468. Бекмановская перегруппировка оксима 2-нитроиндандиона-1,3. Ванаг Г. Я., Витол

В. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1953—1958

Найдено, что в результате бекмановской перегруппировки оксима 2-нитроиндандиона-1,3 (**I**) при действии бекмановской смеси (БС), $POCl_3$, PCl_3 или CH_3COCl образуется 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолин (**II**). Строение **II** доказано следующими его превращениями: при окислении и расщеплении **II** выделен фталимид (**III**); при обработке щелочью в р-ре обнаружен нитрит; при ацетилировании **II** образовался 1-хлор-3-нитро-4-ацетоксиизохинолин (**IV**); при восстановлении HJ (к-той) и красным P получен 1,4-диоксиизохинолин (**V**). При окислении **V** получено карбиндиго (**VI**), а при окислении **VI** — фталонимид (**VII**). 10 *г* **I** и 200 *мл* БС (400 *г* лед. CH_3COOH и 100 *г* $(CH_3CO)_2O$ насыщают HCl) нагревают до растворения, охлаждают, прибавляют воду и получают **II**, выход 67%, т. пл. 212—213° (из лед. CH_3COOH). **II** получают аналогично действием 100 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* $POCl_3$ (или PCl_3) на 10 *г* **I**, выход 77%. Смешивают 10 *г* **I**, 100 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* $POCl_3$, оставляют на 24 часа при ~ 20° и получают **II**, выход 85,3%. К 2 *г* **II** прибавляют 15 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают до прекращения выделения HCl, выливают в воду и получают **III**, т. пл. 234°. **III** образуется также при окислении водн. взвеси **II** р-ром $KMnO_4$. 1 *г* **II** кипятят с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, и получают **IV**, выход 77%, т. пл. 136° (из сп.). 10 *г* **II**, 40 *мл* HJ (*d* 1,52—1,62) и 10 *г* красного P нагревают до начала р-ции, по окончании ее кипятят 2 часа, фильтруют и с выходом 60,6% получают иодгидрат **V**, который при нагревании с водой дает **V**, т. пл. >250° (из сп.); пикрат, т. пл. 218° (из сп.). К суспензии 1 *г* иодгидрата **V** в 10 *мл* воды прибавляют 2%-ный KOH до появления красного окрашивания, нагревают на водяной бане и выделяют **VI**, т. пл. > 400° (из $C_6H_5NO_2$). К взвеси **V** в воде прибавляют HCl (к-ту) и H_2O_2, кипятят и получают **VI**. 0,15 *г* **VI** и 2 *мл* дымящей HNO_3 нагревают до получения желтого р-ра и выделяют **VII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 224—225° (из воды). Ю. В.

22469. Синтез гетероциклических соединений с конденсированными ядрами. Часть. I. Сомасекхара, Пхадке (Synthesis of fused heterocyclics. Part I. Somasekhara S., Phadke Ragini), J. Indian Inst. Sci., 1955, **A37**, № 2, 120—129 (англ.)

Установлено, что дегидрирование тетрагидронафтинолина (**I**) (Reissert, Ber., 1894, **27**, 2244) действием хлоранила, Se или Pd/C для получения нафтинолина (**II**) приводит лишь к дигидропроизводному **II** (**IIa**). Окислением **IIa** $K_2Cr_2O_7$ и разб. H_2SO_4 получено соединение (**III**) или соответствующее **III** изомерное акридоноподобное соединение. Неудача попыток дегидрирования и другие свойства **IIa** побудили авторов в отличие от Рейсерта приписать **IIa** строение, выражаемое ф-лой (**IV**). Описан синтез замещ. нафтинолина — 6,7-диметокси-4′-оксихинолино-(2,3,2′,3′)-хинолина (**V**). Конденсацией 6-нитровератрового альдегида (**VI**) с диэтиловым эфиром малоновой к-ты (**VII**) получен

IV

II R = R′ = H
III R = H, R′ = OH
V R = OCH_3, R′ = OH

диэтиловый эфир 6-нитровератрилиденмалоновой к-ты (**VIII**), который при восстановлении превращается в этиловый эфир 6,7-диметокси-2-оксихинолинкарбоновой-3 к-ты (**IX**). Попытки получения хлоргидрата **IX** приводят к гидролизу. Щел. гидролизом **IX** получают соответствующую к-ту (**X**), декарбоксилированием которой синтезируют 6,7-диметокси-2-оксихинолин (**XI**). При конденсации **VI** с **VII** в более жестких условиях получают 6-нитро-3,4-диметоксикоричную к-ту (**XII**). Этиловый эфир **XII** (**XIII**) восстановлен в этиловый эфир 6-амино-3,4-диметоксикоричной к-ты (**XIV**), который при действии конц. HCl циклизуется в **XI**. Последний синтезирован также действием Zn и CH_3COOH на **XIII**. При обработке **IX** $POCl_3$ получают соответствующее 2-хлорпроизводное, конденсация которого с анилином в зависимости от условий приводит к анилиду 6,7-диметокси-2-оксихинолинкарбоновой-3 к-ты (**XV**) или этиловому эфиру 6,7-диметокси-2-фениламинохинолинкарбоновой-3 к-ты (**XVI**). **XV** устойчив к гидролизу, тогда как **XVI** легко омыляется в соответствующую к-ту (**XVII**), которая при действии $POCl_3$ циклизуется в **V**. **I** синтезирован по Рейсерту (см. ссылку выше), т. пл. 211—212° (из сп.). 150 *мг* **I** и 360 *мг* хлоранила кипятят 4 часа в 30 *мл* ксилола. После хроматографирования на Al_2O_3 получают 30 *мг* **I** и 70 *мг* **IIa**, т. пл. 200° (из сп.); пикрат **IIa**, т. пл. 241° (разл.). Смесь 100 *мг* **I** и 400 *мг* измельченного Se нагревают при 280—300° 15 час. и экстрагируют $CHCl_3$. Выход **IIa** 70 *мг*. Смесь 250 *мг* **I**, 1,2 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 50 *мл* воды и 2 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 8 час. Горячий р-р фильтруют и к выделившемуся при охлаждении осадку прибавляют 100 *мл* воды и 20 *мл* NH_4OH. Для частичной нейтр-ции добавляют CH_3COOH, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **III**, обугливающийся при 280°. Смесь 10 *г* **VI**, 12 *мл* **VII**, 6 *мл* пиперидина и 8 *мл* пиридина оставляют на 7 дней при ~ 20°, выливают в смесь 50 *г* льда и 10 *мл* конц. HCl, смолистый осадок обрабатывают 50 *мл* спирта и получают **VIII**, выход 10 *г*, т. пл. 118—120° (из сп.). К охлажд. р-ру 1 *г* **VIII** в 50 *мл* спирта добавляют 20 *мл* NH_4OH, пропускают H_2S (5 час.), прибавляют еще 40 *мл* NH_4OH и получают **IX**, выход 0,3 *г*, т. пл. 270—271° (из сп.). 1 *г* **IX** кипятят 2 часа с 50 *мл* 10%-ного KOH. Горячий р-р фильтруют, из фильтрата по подкислении CH_3COOH выделяют **X**, выход 0,8 *г*, т. пл. 320° (разл.; из CH_3COOH). 50 *мг* **X** возгоняют при 400° (т-ра бани)/ 7 *мм* (20 мин.). Получают **XI**, т. пл. 230°. 0,7 *г* **IX** кипятят с 5 *мл* $POCl_3$ 30 мин., отгоняют в вакууме $POCl_3$ и остаток нагревают с 1,5 *мл* анилина (140°, 2 часа). Получают 0,6 *г* **XV**, т. пл. 350—351° (из лед. CH_3COOH). Нагревают смесь 0,5 *г* **IX** и 1 *мл* $POCl_3$ (30 мин., 100°), отгоняют в вакууме $POCl_3$, к остатку прибавляют 0,5 *мл* анилина, нагревают до 100°, растворяют в горячей CH_3COOH и фильтруют. Из фильтрата действием NH_4OH выделяют 0,5 *г* **XVI**, т. пл. 145°. 0,5 *г* **XII** кипятят 3 часа с 2,5 *г* KOH в 50 *мл* спирта; получают **XVII**, выход 0,4 *г*, т.пл. 244—245° (разл., из CH_3COOH). 0,2 *г* **XVII** нагревают с 1,5 *мл* $POCl_3$ (30 мин., 100°), к охлажд. смеси прибавляют 10 *мл* воды и несколько капель конц. HCl, кипятят 30 мин. и получают 0,16 *г* **V**, т. пл. 290° (из CH_3COOH). Смесь 6 *г* **VI**, 6 *г* малоновой к-ты, 2 *мл* пиперидина и 10 *мл* пиридина нагревают 4 часа при 100°. При обработке разб. HCl выделяют 4,6 *г* **XII**, т. пл. 285° (из CH_3COOH). Этерификацией **XII** (абс. спирт, конц. H_2SO_4, 4 часа кипячения) получают **XIII**, т. пл. 148° (из сп.). К р-ру 1 *г* **XIII** в 10 *мл* спирта и 15 *мл* этилацетата прибавляют 10 *г* $FeSO_4$ в 30 *мл* воды и 20 *мл* NH_4OH. Смесь кипятят 30 мин., фильтрат разбавляют, экстрагируют этилацетатом и выделяют 0,3 *г* **XIV**, т. пл. 92° (очищен осаждением петр. эф. из эфир. р-ра). Смесь 1 *г* **XIII**, 5 *г* Zn-пыли и 100 *мл* 5%-ной CH_3COOH кипятят 2 часа. Горячую смесь фильтруют и охлажд. фильтрат экстрагируют эфиром; из водн. р-ра выделяют **XI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 229° (из ацетона). Р-р 0,1 *г* **XIV** в 10 *мл* конц. HCl упаривают досуха и остаток обрабатывают р-ром CH_3COONH_4, получают **XI**. В. Ш.

22470. Антрахиноновый и антроновый ряды. Часть XIX. Расщепление антрахинонакридонов. Джоши, Паркаш, Венкатараман (Anthraquinone

and anthrone series: Part 19 — Degradation of anthraquinone-acridones. Joshi B. S., Parkash N., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B — C) **14**, № 7, 325—330 (англ.)

Изучено расщепление антрахинонакридонов. Конденсацией 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 к-ты (**I**) с $C_6H_5NH_2$ получена 1-анилиноантрахинокарбоновая-2 к-та (**II**), циклизацией хлорангидрида которой синтезирован нафт-[2,3-c]-акридонхинон-5,14 (**III**). Сплавление **III** со щелочью приводит к образованию C_6H_5COOH (**IV**) и акридонкарбоновой-3 к-ты (**V**), строение которой доказано синтезом ее из 3-аминоакридона (**VI**).

При сплавлении со щелочью бенз-[a]-нафт-[2,3-h]-акридонхинона-8,13 (**VII**) образуются **IV** и бенз-[a]-акридонкарбоновая-9 к-та (**VIII**), строение которой доказано синтезом ее из 2-хлор-4-нитробензойной к-ты (**IX**) и β-нафтиламина (**X**) через 9-нитро-(**XI**), 9-амино-(**XII**) и 9-цианбенз-[a]-акридон (**XIII**). Бенз-[1,2-c; 4,5-c′]-диакридонхинон-6,15 (**XIV**) при сплавлении со щелочью дает акридонкарбоновую-3 к-ту (**XV**). Гидролизом 1-амино-2-бром-4-(*n*-толуидино)-антрахинонсульфокислоты-2′ (**XVI**) действием HNO_3 получен 2-бромхинизарин (**XVII**). Однако действие разб. HNO_3 на **VII** приводит к образованию тринитропроизводного **VII** (**XVIII**). При пропускании Cl_2 в р-р **VII** в CH_3COOH происходит хлорирование, а не расщепление. **III**, **VII** и **XIV** не изменяются при действии хромовой к-ты. Кипятят 6 час. 5 *г* **I**, 3 *мл* $C_6H_5NH_2$, 1 *г* MgO и 75 *мл* воды и подкислением выделяют **II**, выход 5,5 *г*, т. пл. 296—297° (из CH_3COOH). Кипятят 1 час 2,5 *г* **II**, 50 *мл* толуола, 3,5 *г* PCl_5, полученный хлорангидрид **II** кипятят в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ до прекращения выделения HCl (газа) и получают **III**, выход 1,8 *г*, т. пл. 381° (из $C_6H_5NO_2$). 3 *г* **III** добавляют в течение 1 часа к 30 *г* KOH при 210°, через 3 часа при 210—215° плав охлаждают, растворяют в воде, отфильтровывают **III**, фильтрат подкисляют HCl (к-той) и выделяют **V**, выход 0,8 *г*; метиловый эфир, т. пл. 318—319° (из CH_3OH). К охлажд. до 0° р-ру 1,5 *г* **VI** в 3,5 *мл* разб. HCl добавляют 0,6 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды, разбавляют до 40 *мл*, добавляют к 20 *мл* р-ра Cu_2CN_2 (из 3,3 *г* $CuSO_4$ + 4 *г* KCN), нагревают 3 часа при ~ 100°, фильтруют, промывают 5%-ным р-ром KCN, 10%-ной NaOH и водой и получают 3-цианакридон (**XIX**), выход 1,3 *г*, т. пл. > 300°. Нагревают 2 часа на песчаной бане 1,0 *г* **XIX** с 20 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* конц. H_2SO_4 и по охлаждении и разбавлении выделяют **V**, выход 0,8 *г*, т. пл. > 360°. Добавляют в течение 1 часа 20 *г* **VII** к 200 *г* KOH при 210°, через 3 часа при 210—220° охлаждают, выливают в 2 *л* воды, отделяют **VII** и подкислением фильтрата получают **VIII**, выход 9,4 *г*, т. пл. 412° (разл.; из сп.); метиловый эфир, т. пл. 361—362° (из сп.). Кипятят 24 часа 10 *г* **IX**, 20 *г* **X**, 0,1 *г* Cu-порошка и 100 *мл* $C_5H_{11}OH$, отгоняют с паром спирт и **X** и подкислением HCl (к-той) получают 4-нитро-2-(β-нафтиламин)-бензойную к-ту (**XX**), выход 5,6 *г*, т. пл. 228—229° (из толуола). Кипятят 2 часа 1 *г* **XX**, 20 *мл* C_6H_6, 1 *г* PCl_5, нагревают продукт с $AlCl_3$ до прекращения выделения HCl (газа) и получают **XI**, выход 0,7 *г*, т. пл. 406—407° (из $C_6H_5NO_2$). Нагревают 12 час. при ~ 100° 3,5 *г* **XI** в 5 *мл* конц. HCl и 15 *мл* спирта и р-р 12 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 12 *мл* конц. HCl, охлаждают, добавляют 100 *мл* воды, осадок кипятят 0,5 часа с 50 *мл* 2 н. NaOH и получают **XII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 338—339° (из сп.). Аналогично **XIX**, из 0,5 *г* **XII** в 2 *мл* HCl (к-ты), 0,5 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, 10 *мл* р-ра Cu_2CN_2 (из 2 *г* $CuSO_4$ + + 2 *г* KCN) получают **XIII**, выход 0,3 *г*, т. пл. 402—403° (из $C_6H_5NO_2$). Нагревают 12 час. 0,2 *г* **XIII** в смеси 5 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* CH_3COOH, выливают в воду и получают **VIII**, выход 0,1 *г*. Аналогично **V**, из 10 *г* **XIV** и 100 *г* KOH получают **XV**, выход 2,5 *г*; метиловый эфир, т. пл. 318° (из CH_3OH). Растворяют 10 *г* **XVI** в 150 *мл* кипящей воды, нагревают 3 часа при ~ 100° с 50 *мл* HNO_3(*d* 1,46) и получают **XVII**, выход 2,1 *г*, т. пл. 228° (из толуола); диацетильное производное, т. пл. 217—218° (из сп.). Кипятят 3 часа 5 *г* **VII** в 30 *мл* HNO_3 (*d* 1,46) и 20 *мл* воды и получают **XVIII**, выход 5,8 *г*, т. пл. 360° (из $C_6H_5NO_2$). Часть XVIII см. РЖХим, 1956, 6788. Р. Ж.

22471. Изучение 4-замещенных производных 1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидина. Часть II. Мукхерджи, Гупта, Ласкар, Раймахасай (Studies on 4-substituted-1,2-diphenyl-3,5-dioxopyrazolidine derivatives. Part II. Mukherjee S. L., Gupta P. R., Laskar S. L., Raymahasay S.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 835—836 (англ.)

Найдены условия (см. предыдущую часть, РЖХим, 1954, 46319), при которых конденсация $BrRC(COCl)_2$ (**I**) с гидразобензолом (**II**) приводит к 4-бром-4-алкил (арил)-1,2-дифенил-3,4-диоксопиразолидинам (**III**). Показано, что **III** при взаимодействии с избытком **II** способны дегалоидироваться. К смеси 4 *мл* пиридина, 50 *мл* абс. эфира и 6,2 *г* **I** (R = C_2H_5) прибавляют (0°, 20 мин.) р-р 4,6 *г* **II** в 50 *мл* абс. эфира, размешивают еще 2 часа, обрабатывают водой и разб. HCl, эфирный р-р промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3; остаток после отгонки эфира обрабатывают петр. эфиром, получают **III**. (4-этил) (**IIIa**), выход 4,3 *г*, т. пл. 98—99° (из сп.) Из водн. содовой вытяжки подкислением выделяют 4-этил-1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидин (**IV**), т. пл. 108° (из сп.), который получен также следующим образом: к р-ру 3,5 *г* **IIIa** в 50 *мл* эфира и 8 *мл* пиридина прибавляют при 0° 1,8 *г* **II** в 25 *мл* эфира, оставляют на 12 час., слабым р-ром щелочи выделяют 2,5 *г* **IV**; из эфирного р-ра выделяют азобензол. Аналогично вышеописанному получают другие **III** (перечислены радикал в положении 4, т. пл. в °C): *изо*-C_3H_7, 100 (из сп.); *н*-C_4H_9 (диметиланилин вместо пиридина), 116—117 (из сп.); C_6H_5 ($C_6H_5N(CH_3)_2$), 160 (из сп.) А. Т.

22472. Аналоги метаболитов. III. Получение некоторых бензимидазолов с заместителями в положениях 4(7) и 6(5). Хувер, Дей (Metabolite analogs. III. Preparation of some benzimidazoles with substituents on the 4(7)-and 6(5)-positions. Hoover John R. E., Day Allan R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4324—4327 (англ.)

Описано получение некоторых бензимидазолов, замещ. на хлор, нитро- и аминогруппы в положениях 4(7) и 6(5) с целью исследования их в качестве метаболитных антагонистов (пурин, витамин B_{12}, фолевая к-та). Трихлоргидрат 1,2,3,5-тетрааминобензола (**I**) получают из 2,4,6-тринитроанилина (**II**) по методу, описанному ранее (Hietzki, Hagenbach, Ber., 1897, **30**, 539), выход моногидрата 95%. 30 *г* **II** восстанавливают 500 *мл* 2 н. NH_4OH, насыщ. H_2S, нагревают 1 час с пропусканием H_2S (30 мин.), выделяют трихлоргидрат 1,2,3-триамино-5-нитробензола (**III**), выход 41%, т. пл. ~ 270° (разл.); основание **III** действием NH_4OH), т. пл. 269—270° (из сп.). 3,75 *мл* 98—100%-ной

HCOOH и 0,1 моля **I** (моногидрата) в 50 *мл* 2 н. HCl нагревают 1 час, выделяют спиртом и эфиром дихлоргидрат 4,6-диаминобензимидазол (**IV**), выход 73%, т. разл. 335° (из 1 н. HCl добавлением сп.-эф.); пикрат, т. разл. 231—232° (осаждают из $CH_3OCH_2CH_2OH$ водой). Несколько капель H_2SO_4 добавляют к 0,01 моля **IV** в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (**V**), через 1 час выливают в ледяную воду, получают хлоргидрат 4,6-диацетамидобензимидазола, выход 1,31 *г*, т. пл. моногидрата 350—352° (разл.); основание выделяют NH_4OH или р-ром $NaHCO_3$, т. пл. 258—260°. Хлоргидрат 4-амино-6-нитробензимидазола (**VI**) получают по методу, описанному ранее (Bahner и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3689), выход 96%, т. пл. 310° (разл.); основание, т. пл. 247—248°; пикрат, т. разл. 288°. 0,03 моля **VI** и 6 *г* CH_3COONa в 30 *мл* **V** нагревают (10 мин., ~100°), выливают в ледяную воду, получают 1-ацетил-4 (или 7)-ацетамидо-6 (или 5)-нитробензимидазол (**VII**), выход 69%, т. пл. 287—289° (осаждают из диметилформамида (**VIII**) водой). 0,01 моля **VII** и 50 *мл* 2 н. NaOH нагревают до 50°, нейтрализуют HCl (к-та), получают 4-ацетамидо-6-нитробензимидазол (**IX**), выход 1,55 *г*, т. пл. 275—277° (осаждают из **VIII** водой). 0,1 моля **VI** в 200 *мл* конц. HCl диазотируют при 0° 6,9 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, разлагают порошком Cu, нагревают до 50°, разбавляют водой, нейтрализуют NH_4OH; из Cu-соли выделяют 4-хлор-6-нитробензимидазол (**X**), выход 36%, т. пл. 222—225° (из 50%-ного сп.); пикрат, т. пл. 214—215° (из сп.); хлоргидрат неустойчив. 0,01 моля **X** добавляют к 6 *г* $SnCl_2$ в 20 *мл* конц. HCl, нагревают 15 мин. Из фильтрата выделяют через комплексную соль хлоргидрат 4-хлор-6-аминобензимида (**XI**), выход 50%, т. пл. 294—296° (разл.; осаждают из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 247—249° (из воды). Аналогично **IV** из 3-нитро-5-хлор-*о*-фенилендиамина получают 4-нитро-6-хлорбензимидазол (**XII**), выход 91%, т. пл. 229—230° (из сп.); хлоргидрат отщепляет HCl при 247—249°; пикрат, т. пл. 195—196° (из сп.). Аналогично **XI** получают из **XII** хлоргидрат 4-амино-6-хлорбензимидазол (**XIII**), т. разл. 328—330° (из разб. HCl); основание, т. пл. 148—149°; пикрат, т. разл. 283—290°. Аналогично **X** получают (CH_2Cl_2) из **XIII** 4,6-дихлорбензимидазол, который после очистки имеет т. пл. 222—224° (из 50%-ного сп.); пикрат, т. пл. 217—219° (из 25%-ного сп.). Из 0,05 моля 3,4-диамино-5-нитробензамида, т. пл. 260—262° (получен из 3,5-динитро-4-аминобензамида аналогично **III**), и 200 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ (кипячение 2 часа) получают 4-нитро-6-карбоксамидобензимидазол (**XIV**), т. разл. 318—320° (осаждают из **VIII** смесью петр. эф.-эф.), и из фильтрата добавлением петр. эфира — 5-нитро-3 (или 4)-амино-4 (или 3)-(этилизоформамид)-бензамид, который превращают в **XIV** при нагревании от 150 до 200° 30 мин., общий выход 85%, т. пл. 325° (разл.; осаждают из **VIII** смесью петр. эф.-эф.). 4-нитро-6-аминобензимидазол (**XV**) получают из **XIV** по Гофману, выход 29%, т. пл. 292—294°; хлоргидрат, т. пл. 330—332° (разл.); пикрат, т. пл. 231—233° (из воды). Аналогично **IX** получают из **XV** 4-нитро-6-ацетамидобензимидазол, выход 92%, т. пл. 341—343° (из воды). Ю. Р.

22473. Изучение лекарственных веществ гетероциклического ряда. Сообщение 10. Пиридазины. VII. О новом синтезе пиридазинов. Метилпиридазины. Шмидт, Дрюэ (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 10, Mitteilung. Pyridazine VII. Zur neuen Pyridazin-Synthese. Methylpyridazine. Schmidt P., Druey J.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 5, 1467—1471 (нем.; рез. англ.)

Применяя метилглиоксаль (**I**) в качестве α-дикарбонильного компонента (см. сообщение 9, РЖХим, 1956, 12728) и гидразид циануксусной к-ты (**II**), получают смесь 3-метил-5-цианпиридазона-6 (**III**) и 4-метил-5-цианпиридазона-6 (**IV**). Строение **III** доказано омылением и декарбоксилированием до 3-метилпиридазона-6 (**V**), полученного встречным синтезом. Также **IV** превращают в 4-метилпиридазон (**VI**), который при хлорировании с последующим восстановлением дает 4-метилпиридазин (**VII**). Аналогично 3,4-диметил-5-цианпиридазон-6 (**VIII**) омылен в 3,4-диметилпиридазон-6-карбоновую-5 к-ту (**IX**), которая декарбоксилирована в 3,4-диметилпиридазон-6 (**X**); последний при хлорировании переходит в 3,4-диметил-6-хлорпиридазин (**XI**). При восстановлении **XI** получен 3,4-диметилпиридазин (**XII**). Смесь 0,3 моля водн. р-ра **I** (53 *мл*), 150 *мл* 40%-ного р-ра $NaHSO_3$ и 0,3 моля **II** подщелачивают до pH 9—10, нагревают 1 час. (70°), подкисляют HCl (к-той) до pH 4—5, хлороформную вытяжку упаривают и остаток экстрагируют кипящим C_6H_6, получено 6 *г* **III**, т. пл. 169—170° (из бзл.). Из нерастворимой в C_6H_6 части выделено 3 *г* **IV**, т. пл. 228—230° (из сп.). Нагреванием (150°, 6 час.) 0,01 моля **III** с 20 *мл* 85%-ной H_2SO_4, подщелачиванием до pH 3 получено 0,9 *г* 3-метилпиридазон-6-карбоновой-5 к-ты (**XIII**), т. пл. 180—181° (из сп.). Аналогично получены: из 0,2 моля **VIII** (12 час.) 27 *г* **IX**, т. пл. 172—173° (из сп.); из 0,01 моля **IV** 0,5 *г* 4-метилпиридазон-6-карбоновой-5 к-ты (**XIV**), т. пл. 193—194°. При нагревании 0,002 моля **XIII** до окончания выделения CO_2 получают 0,2 *г* **V**, т. пл. 138—140° (из лигр.). Также 0,002 моля **XIV** дает 0,15 *г* **VI**, т. пл. 151—153° (из лигр.); из 0,01 моля **IX** получено 1,1 *г* **X**, т. пл. 221—222° (из сп.). 0,02 моля **VI** и 16 *мл* $POCl_3$ (100°, 25 мин.) дают 0,8 *г* 4-метил-6-хлорпиридазина (**XV**), т. пл. 139—140° (возгонка при 100°/11 *мм*). Аналогично из 9 *г* **X** получено 8 *г* **XI**, т. пл. 50—51° (из петр. эф.). 0,01 моля **XV** восстанавливают над Pd/C в абс. спирте, получено 0,6 *г* **VII**, т. кип. 98—100°/11 *мм*; также из 2,8 *г* **XI** получено 1,9 *г* **XII**, т. кип. 116—117°/11 *мм*, т. пл. 35—37°. См. также РЖХим, 1955, 11702. И. Г.

22474. Изучение лекарственных веществ гетероциклического ряда. Сообщение 11. 4,4-дизамещенные ряда пиразола. Дрюэ, Шмидт (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 11. Mitteilung. 4,4-Disubstituiete Derivate der Pyrazolreihe. Druey J. von, Schmidt P.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 6, 1828—1839 (нем.; рез. англ.)

Эфиры дизамещ. циануксусных к-т при 130° с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**I**) дают очень устойчивые иминооксопиразолидины (**II**) или таутомерные им амино-оксо-пиразолины (**III**). Ацилирование **II** или **III** в C_5H_5N на холоду приводит к O-ацильным производным. При нагревании 3-амино-4,4-диэтил-5-оксопиразолина (**IIIa**) с $(CH_3CO)_2O$ (**IV**) получается 3-ацетилимино-4,4-диэтил-5-ацетоксипиразолин (**V**), гидролиз **V** щелочью ведет к образованию 3-ацетиламино-4,4-диэтил-5-оксопиразолина (**VI**). При алкилировании **II** или **III** в присутствии щелочи алкил идет, вероятно, в положение 1. При ацилировании 1-метил-3-амино-4,4-диэтил-5-оксопиразолина (**IIIб**) C_6H_5COCl (**VII**) и CH_3COCl (**VIII**) в C_5H_5N получены соответственно 1-метил-3-бензоиламино-4,4-диэтил-5-оксопиразолин (**IIIв**) и 1-метил-3-ацетиламино-4,4-диэтил-5-оксопиразолин (**IIIг**). При алкилировании **IIIa** действием CH_3J в отсутствие щелочи получается, вероятно, 1,2-диметил-4,4-диэтил-3-имино-5-оксопиразолидин (**IIa**). Однако провести встречный синтез **IIa** из $CH_3NHNHCH_3$ и $(C_2H_5)_2C(CN)COOC_2H_5$ (**IX**) не удалось. При обработке **III** $POCl_3$ или PBr_5 галоид идет в положение 5. В 4-метил-4-бутил-3-имино-5-хлорпиразолине (**X**) и аналогичных соединениях Cl малоактивен, но может быть удален каталитич. гидрированием. **X** об-

ладает сильным седативным эффектом (на людях). 4,4-диэтил-3-имино-5-хлорпиразолин (**XI**) ацилируется в положение 2 и 3, а алкилируется в положение 2. **II**, **III** и их N-алкилпроизводные не диазотируются и не сочетаются с ацетил-Н-кислотой. Получены C(R′)(R″)-C(=NH)N(A)N(A′)CO (перечисляются R′, R″, A′, A, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, C_4H_9, H, H, 66, 196; C_2H_5, C_4H_9, H, H, 75, 192—193, C_2H_5, C_6H_5, H, H, 70, 215—217; C_3H_5, C_3H_5, H, H, 64, 175, CH_3, C_4H_9, H, CH_3, 48, 140—141; C_2H_5, C_6H_5, H, CH_3, 53, 141—142; C_2H_5, C_6H_5, H, C_2H_5, 60, 138—139; C_2H_5, C_6H_5, H, C_3H_5, 40, 105—106; C_2H_5, C_6H_5, CH_3, CH_3, 64, т. кип. 155—160°/0,1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 224—226, а также синтезированы следующие 3-иминопиразолины C(R′)(R″) C(=NH)N(A)N = CX (перечисляются R′, R″, X, A, выход в %, т. пл. °C): C_2H_5, C_2H_5, Cl, H, 57, 161—162; C_2H_5, C_6H_5, Cl, H, 42, 164—165; C_2H_5, C_2H_5, Br, H, 67, 165; CH_3, C_4H_9, Br, H, 67, 144—146; C_2H_5, C_6H_5, Br, H, 53, 145—150; CH_3, C_4H_9, H, H, 60, 172—174; C_2H_5, C_2H_5, Cl, C_2H_5, 57, т. кип. 102—103/11 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 164—165; C_2H_5, C_2H_5, H, CH_3, 78, т. кип. 91—93/11 *мм*, иодгидрат, т. пл. 153—154. К 1,25 моля **I** при 130° прибавляют по каплям 0,7 моля **IX** с отгонкой спирта, нагревают еще 2 часа, после промывания водой получают **IIIа**, выход 86%, т. пл. 208—209° (из воды), т. кип. 335°/710 *мм*. 0,02 моля 4-метил-4-*н*-бутил-3-амино-5-оксопиразолина (**IIIд**), т. пл. 196°, полученного аналогично **IIIа**, нагревают ~ 100° 3 часа с 17 *мл* $POCl_3$; после отгонки избытка $POCl_3$ в вакууме и подщелачивания NaOH получен **X**, выход 59—85%, т. пл. 157° (разл.). Бромгидрат 4-метил-4-бутил-3-имино-5-бромпиразолина, т. пл. 205—207° (из воды), получен аналогично из **IIIд** и PBr_5. 0,02 моля **XI** восстанавливают с 0,3 *г* Pd/C в воде, выход 4,4-диэтил-3-иминопиразолина (**XII**) 86%, т. пл. 232—234° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 231—232° (из сп.-этилацетата). При метилировании **IIIа** $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии КОН получен **IIIб**, выход 53—65%, т. пл. 190—191° (из этилацетата), т. кип. ~ 300°. **IIIб** синтезирован также с выходом 30% из CH_3NHNH_2 и **IX** (18 час., 180°) (в спирт. р-ре C_2H_5ONa). 0,01 моля **IIIб** нагревают с 0,02 моля CH_3J в 5 *мл* CH_3OH 3 часа в закрытом сосуде, добавляют эфир и получают иодгидрат **IIа**. После подщелачивания р-ром K_2CO_3 получен **IIа**, выход 87—93%, т. пл. 76° (из гексана), т. кип. ~ 265°/710 *мм*. Аналогично 0,02 моля **XII** дают с $(CH_3)_2SO_4$ (20 мин., 100°) 2-метил-3-имино-4,4-диэтилпиразолин (**XIII**), выход 40%, т. кип. 91—93° /10 *мм*; пикрат, т. пл. 119—120° (из 30%-ного сп.); иодметилат **XIII**, т. пл. 153—154° (из сп.+ эф.), получен с выходом 74% действием CH_3J на **XII**. Из **XI** и $(CH_3)_2SO_4$ также получен 2-метил-3-имино-4,4-диэтил-5-хлорпиразолин, выход 59%, т. кип. 99—102°/11 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 175—180° (из этилацетата). **IIIа** с **VIII** в C_5H_5N при 0—5° дает 3-имино-4,4-диэтил-5-ацетоксипиразолин, выход 58%, т. пл. 183—185° (из ацетона). Ацилирование **IIIа** кипячением с **IV** приводит к **V**, выход 78%, т. пл. 202—203° (из 50%-ного сп.). Гидролизом **V** 2 н. NaOH (15 мин., ~ 20°) получен **VI**, т. пл. 219—221° (из ацетона). При бензоилировании 0,02 моля **IIIб** с помощью 0,02 моля **VII** в C_5H_5N (1 час, 100°) получен **IIIв**, выход 32%, т. пл. 178—179° (из 25%-ного сп.); **IIIг**, полученный также (кипячение 3 часа) из **IIIб** и **VIII**, имеет т. пл. 206—207° (из сп.), выход 69%. При нагревании 0,1 моля **IIа** в 100 *мл* C_5H_5N 1 час с 0,11 моля $ClCOOC_2H_5$, отгонки C_5H_5N, подщелачивания и разгонки в вакууме получен 1,2-диметил-4,4-диэтил-3-карбэтоксиимино-5-оксопиразолидин, выход 53%, т. кип. 173—181°/13 *мм*; пикрат, т. пл. 137—139°. При ацилировании **XI**, аналогично **IIIа** действием **VIII** (24 часа, ~ 20°), получен 4,4-диэтил-3-ацетиламино-5-хлорпиразолин, т. пл. 182—183° (из сп.). 2-ацетил-3-ацетилимино-4,4-диэтил-5-хлорпиразолин получен из **XI** нагреванием с **IV** (2 часа, 100°), выход 94%, т. кип. 103—108°/0,1 *мм*, т. пл. 50—51° (из петр. эф.) И. Г.

22475. Изучение лекарственных веществ гетероциклического ряда. Сообщение 12. Синтез 4-оксазолидонов из диацетила и кетонциангидринов. Сравнительное изучение ИК-спектров. Эйхенбергер, Ганц, Дрюэ (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 12 Mitteilung. Synthese von 4-Oxazolidonen aus Diacetyl und Ketoncyanhydrinen. Vergleichende Untersuchung der IR-Absorptionsspektren. Eichenberger K., Ganz E., Druey J.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 284—295 (нем.; рез. англ.)

При р-ции диацетила (**I**) с ацетонциангидрином (**II**) в H_2SO_4 образуется 2, 5, 5-триметил-2-ацетилоксазолидон-4 OC(CH_3)($COCH_3$)NHCOC(R)R′ (**III**), где R = R′ = CH_3 (**IIIа**). Аналогично реагирует **I** с циангидринами метилэтилкетона (**IV**), диэтилкетона (**V**), циклопентанона (**VI**). Во всех случаях побочно получаются ди-(2-оксиациламино)-бутаноны $CH_3CO(CH_3)C[NHCOC(OH)(R)R']_2$ (**VII**). Метилирование **III** действием CH_3J и Ag_2O идет в енольной форме, а метилирование $(CH_3)_2SO_4$ в NaOH идет по азоту. С этандитиолом **IIIа** дает этилендитиокеталь (**VIII**), который при восстановлении над скелетным Ni превращается в 2, 5, 5-триметил-2-этилоксазолидон-4 (**IX**), синтезированный также из $CH_3COC_2H_5$ и амида α-оксиизомасляной к-ты (**X**). Строение полученных в-в подтверждено ИК-спектрами. 0,02 моля **I** и 34 *г* **II** прибавляют по каплям при 10—15° в 100 *мл* 90%-ной H_2SO_4, через 1 час все постепенно выливают на 300 *г* льда и нейтрализуют NH_4OH до pH 6,5 при 20°, насыщают $(NH_4)_2SO_4$, экстрагируют $CHCl_3$ и осаждают петр. эфиром 3,2 *г* **VII** (R = R′ = CH_3), т. пл. 215—216° (из сп.). Маточный р-р разгоняют в вакууме, выход **IIIа** 12 *г*, т. кип. 102—108°/0,1 *мм*, т. пл. 84—86° (из эф.); УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 295 *мμ* ($\varepsilon_{макс}$ 60); тиосемикарбазон, т. пл. 215° (из сп. + вода), N-ацетильное производное (А), т. кип. 118—121°/11 *мм*. Аналогично из 20,8 *г* **I** и 47,93 *г* **IV** получено 2, 1, *г* **VII** (R = CH_3, R′ = C_2H_5), т. пл. 213—214° (из CH_3OH + вода), и 23,15 *г* **III** (R = CH_3, R′ = C_2H_5, т. пл. 77—79° (из эф. + петр. эф.), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 295*мμ* ($\varepsilon_{макс}$ 60); тиосемикарбазон, т. пл. 206,5—207,5° (из сп + вода). 17,2 *г* **I** и 45,2 *г* **V** также дают 3,38 *г* **VII** (R = R′ = C_2H_5), т. пл. 218—219° (из CH_3OH + вода), и 22,15 *г* **III** (R = R′ = C_2H_5), т. пл. 92—94° (из петр. эф.). Из 8,6 *г* **I** и 22,2 *г* **VI** аналогично получено 1,72 *г* 2,2-ди-(1′-оксициклопентан-1′-карбониламино)-бутанона-3, т. пл. 223—224° (из CH_3OH + вода), и 8,16 *г* 2-метил-2-ацетил-5-спироциклопентаноксазолидона-4, т. пл. 83—84°, А, т. пл. 77—78° (из гексана). К 8 *г* **IIIа**, 53 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 53 *г* Na_2SO_4 медленно прибавляют при охлаждении 48 *мл* $(CH_2SH)_2$, встряхивают 3 дня и затем экстрагируют $CHCl_3$, получено **VIII**, выход 8,5 *г*, т. пл. 152—153° (из эф. + $CHCl_3$). При восстановлении 4 *г* **VIII** над 40 *г* скелетного Ni получен **IX**, выход 2,4 *г*, т. пл. 115—116° (из эф. + петр. эф.). 10,3 *г* **X** и 100 *мл* **IV**, содержащего 1% HCl, встряхивают 1 час и оставляют на сутки. После насыщения K_2CO_3 и испарения кетона выход **IX** 11,87 *г*. Аналогично получены: из амида диэтилоксиуксусной к-ты (**XI**) и ацетона — 2,2-диметил-5,5-диэтилоксазолидон-4 (**XII**), т. пл. 118—120° (из эф. + петр. эф.), А, т. кип. 102°/12 *мм*; из **XI** и $(C_2H_5)_2CO$ (75—85°, 12 час.) — 2,2, 5,5-тетраэтилоксазолидон-4 (**XIII**), т. пл. 79—81° (из петр. эф.), А, т. кип. 124—125°/11 *мм*; из **XI** и

$ClCH_2COCH_3$ — 2-хлорметил-2-метил-5,5-диэтилоксазолидон-4, т. пл. 77—79° (из петр. эф.). Кипячением 5 час. 11,46 *г* **IIIa**, 32 *г* CH_3J и 18 *г* Ag_2O получено из эфирной вытяжки 10,97 *г* 2, 5, 5-триметил-2-ацетил-4-метоксиоксазолина-3 (**XIV**), т. кип. 85°/11 *мм*. Аналогично из **III** ($R = R' = C_2H_5$) получен 2,2-диметил-5,5-диэтил-4-метоксиоксазолин-3 (**XV**), т. кип. 66°/ /11 *мм*, и из **XIII** — 2, 2, 5-тетраэтил-4-метоксиоксазолин-3, т. кип. 91—92°/11 *мм*. 10,2 *г* **IIIa** при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре KOH дают 6,4 *г* 2, 3, 5, 5-тетраметил-2-ацетилоксазолидона-4 (**XVI**), т. кип. 105°/ /11 *мм*. В р-р 1,6 *г* Na в 30 *мл* целлосольва вносят 10,28 *г* **XII** и после растворения добавляют CH_3Br. Через сутки добавляют C_6H_6, отделяют от NaBr и разгоняют, получено 5,92 *г* 2,2, 3-триметил-5,5-диэтилоксизолидона-4 (**XVII**), т. кип. 98°/9 *мм*. Приведены кривые ИК-спектров для: **III, XII, XIV, XV, XVI, XVII, A III** и **A XII**. И. Г.

22476. Улучшенные синтезы в ряду пиримидина. IV. N-метилпроизводные 4,5-диаминопиримидина. Браун (Improved syntheses in the pyrimidine series. IV. N-methyl derivatives of 4 : 5-diaminopyrimidine. Brown D. J.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 8, 358—364 (англ.)

Осуществлен синтез 4-амино-5-метиламинопиримидина (**I**), 2-окси-4-метиламино-5-аминопиримидина (**II**), 4-окси-5-амино-6-метиламинопиримидина (**III**), 4-5-диамино-1-метилпиримидона-2 (**IV**) и 4-метиламино-5-амино-1-метилпиримидона-2 (**V**). Получить **I** восстановлением 4-амино-5-формамидопиримидина (**VI**) $LiAlH_4$ не удалось из-за плохой растворимости **VI**. **I** синтезирован из 4-амино-5-формамидо-2-метилтиопиримидина (**VII**) через 4-амино-5-метиламино-2-метилтиопиримидин (**VIII**). 2,4-димеркаптопиримидин превратили в **II** через 2-меркапто-4-метиламинопиримидин (**IX**), 2-окси-4-метиламинопиримидин (**X**) и 2-окси-4-метиламино-5-нитропиримидин (**XI**). **III** синтезирован из 4,6-дихлорпиримидина (**XII**) через 4-хлор-6-метиламинопиримидин (**XIII**), 4-метокси-6-метиламинопиримидин (**XIV**), 4-окси-6-метиламинопиримидин (**XV**) и 4-окси-6-метиламино-5-нитропиримидин (**XVI**). **IV** и **V** получены восстановлением соответствующих 5-нитропроизводных. Попытки превратить этиловый эфир метилуреидометиленциануксусной к-ты (**XVII**) в 3-метил-4,5-диаминопиримидон-2 через 4-амино-5-карбэтокси-3-метилпиримидон-2 (**XVIII**) или метилуреидометиленциануксусную к-ту (**XIX**) и 4-амино-5-карбокси-3-метилпиримидон-2 (**XX**) остались безуспешными. 2,5 *г* 4,5-диаминопиримидина кипячением 1 час 25 *мл* 98%-ной HCOOH перевели в **VI**, выход 80%, т. пл. 183—185° (из сп.), застывает, повторно плавится при 210—212°. 5 *г* **VII** восстановили 5 *г* $LiAlH_4$ в смеси 80 *мл* пиридина и 400 *мл* эфира (N_2, 2 часа, кипячение) до **VIII**, выход 63%, т. пл. 202—204° (из сп.), 2,4 *г* **VIII** и 30 *г* скелетного Ni кипятили 2 часа с 280 *мл* воды, упарили, кипящим этилацетатом извлекли 0,76 *г* **I**, т. пл. 191—193°. 27 *г* **IX** и 19 *г* $ClCH_2COOH$ кипятили 2 часа со 140 *мл* воды, обработали 140 *мл* HCl (к-ты) кипятили еще 2 часа, упарили, смешали с водой, NH_4OH довели до pH 9, отделили 18,6 *г* **X**, т. разл. 275—278° (из воды), пикрат, т. пл. 224—226° (из воды). 9,2 *г* **XI** гидрировали со скелетным Ni (в CH_3OH, ~20°, 760 *мм*) выход **II** 5,6 *г*, т. пл. 217° (разл., из сп.). 12 *г* **XI** восстановили также $Fe(OH)_2$ (30 мин., 100°), выход **II** 4,5 *г*. 47 *г* **XII** нагревали в трубке с 200 *мл* 16%-ного р-ра CH_3NH_2 в спирте (100°, 1 час), выход **XIII** 38 *г*, т. пл. 135—138° (из воды). Нагревание 3 *г* **XII** с 15 *мл* 25%-ного р-ра CH_3NH_2 в воде (170°, 4 часа) привело к 1,65 *г* 4,6-бисметиламинопиридина, т. пл. 207—209° (из воды). 10 *г* **XIII** кипятили 1,5 часа с CH_3ONa (2,5 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH), пропускали CO_2 и упаривали в вакууме, получили 8,1 *г* **XIV**, т. возг. 60°/0,01 *мм*, т. пл. 84—86°. 40 *г* **XIII** перевели в **XIV** и кипятили 30 мин. с 190 *мл* HCl, (к-ты), упарили досуха при 60°, обработали 45 *мл* воды, довели до pH 7, при охлаждении получили 7,5 *г* моногидрата **XV**, теряет воду при 120°, т. пл. 250—256° (из воды). 7,25 *г* **XV** нитровали 7,5 *г* HNO_3 (*d* 1,5) в 22 *мл* 36 н. H_2SO_4 (т-ра <45°), получили 8,5 *г* **XVI**, т. пл. 298° (разл.; из воды). Восстановление 7,45 *г* **XVI** со скелетным Ni (в CH_3OH, ~20°, 760 *мм*) привело к 5,7 *г* **III**, т. пл. 210—215° (разл., из сп.). Аналогично из 2 *г* 4-амино-1-метил-5-нитропиримидона-2 получили 0,8 *г* **IV**, т. разл. >220° (из воды), а из 20 *г* 1-метил-4-метиламино-5-нитропиримидона-2—4,7 *г* **V**, т. пл. 180° (из пиридина); пикрат, т. пл. 210° (разл.; из воды). 50 *мл* $CNCH_2COOC_2H_5$, 30 *г* метилмочевины и 76 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ кипятили 10 час., выход **XVII** 51 *г*, т. пл. 153—158° (из этилацетата). 18,2 *г* **XVII** кипятили 30 мин. с C_2H_5ONa (2,3 *г* Na в 46 *мл* спирта), обработали 45 *мл* воды, довели CH_3COOH до pH 6, выход **XVIII** 86%, т. пл. 234—235° (разл.; из сп.). 200 *г* $CNCH_2COOH$, 175 *г* метилмочевины и 580 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ кипятили 1,5 часа (120—130°), выход **XIX** 21%, т. пл. 190—193° (разл.; из воды). 84 *г* **XIX** прибавили к CH_3ONa (25 *г* Na в 2,5 *л* CH_3OH), кипятили 1 час, упарили наполовину при ~100°, охладили, отфильтровали Na-соль, довели р-р ее до pH 3, выход моногидрата **XX** 62%, т. пл. (безводн.) 240° (разл.; из воды). 6,6 *г* гидрата **XX** декарбоксилировали при 260°, продукт из пяти опытов (15,5 *г*) в 35 *мл* конц. H_2SO_4 обработали 9 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) (т-ра 40—50°), получили 10,6 *г* **XI**, т. пл. 310—315° (разл.; из воды), восстановление **XI** привело к **II**; пикрат, т. пл. 225—227° (из воды). Из неочищ. в-ва, полученного после декарбоксилирования **XX** и последующей возгонки (170°/0,001 *мм*) в виде пикрата выделен **X**. При гидролизе **XX** (3 *экв* 2,5 н. NaOH, кипячение 2 часа) получили 5-карбокси-3-метилурацил. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 5631. Л. Я.

22477. Успехи химии феназина. Серебряный С. Б., Успехи химии, 1955, 24, № 3, 313—345

Обзор. Библ. 116 назв. С. С.

22478. 4-окси-5-метил-6-фенил-7-Н-1,2-диазепин — новое гетероциклическое соединение. Мур (4-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-7-H-1,2-diazepine; a novel heterocyclic compound. Moore James A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3417—3418 (англ.)

Обработкой при 70° 3-диазоацетил-3-метил-4-фенил-Δ'-пиразолина (**I**) CH_3COOH получено новое гетероциклич. соединение, имеющее строение 4-окси-5-метил-6-фенил-7Н-1,2-диазепина (**II**) в виде оранжево-красных призм, выход 70%, т. пл. 150—151° (из сп.), $pK_A > 12$, ацетат (**IIa**), т. пл. 89°; бензоат (**IIб**), т. пл. 147°. **I**, т. пл. 90—91°, получен действием CH_2N_2 на хлорангидрид α-метилкоричной к-ты. Присутствие активной метиленовой группы доказывается р-цией **II** с C_6H_5CHO в присутствии C_2H_5ONa с образованием альдольного продукта, 7-α-оксибензилсоединения (**III**) с т. пл. 145°, при ацетилировании которого с $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N получают дегидратированный продукт 7-бензаль-**IIa** (**IV**), т. пл. 168°. Кислым и щел. гидролизом **IV** получают продукт перегруппировки $C_{19}H_{16}ON_2$, т. пл. 128°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160°. Из **II** при растворении в теплой 20%-ной HCl получают хлоргидрат $C_{12}H_{12}ON_2 \cdot HCl$, т. пл. 192—195°, выход 90%, который при обработке 1 *экв* щелочи переходит в 1-амино-3-окси-4-метил-5-фенилпиридин (**V**), т. пл. 195—200° (разл.), pK_A' 4,9, ацетат, т. пл. 216°, pK_A' 4,1, 6,3; метилированием CH_2N_2 из ацетата **V** получают

основание, рK_A' 4,3 (пикрат, т. пл. 149—151°), которое при кислом гидролизе и последующем дезаминировании переходит в 3-метокси-4-метил-5-фенилпиридин; пикрат, т. пл. 138°. При дезаминировании V спирт. HNO_2 получают 3-окси-4-метил-5-фенилпиридин, т. пл. 198° (возг.), рK_A' 4,6, 9,5; N-оксид, т. пл. 285° (разл.), рK_A' 6,9. Действием C_6H_5COCl на **II** получают **IIб** и, в качестве главного продукта, изомерное в-во, выход 50%, т. пл. 125°, возможно относящееся к бициклич. системе. Приведены данные УФ- и ИК-спектров всех полученных в-в, кроме **I** и **III**. В. А.

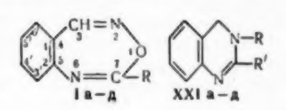
22479. Реакция реактивов Гриньяра с β-аминонитрилами. Поленд, Салливан (Reaction of Grignard reagents with β-aminonitriles. Pohland A., Sullivan H. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2817—2818 (англ.)

Изучена р-ция Гриньяра с β-диалкиламинонитрилами. β-Морфолилпропионитрил дает с C_6H_5MgBr (**I**) 1-фенил-3-морфолинопропанон-1, выход 49%; хлоргидрат, т. пл. 178—179°; при действии на β-пиперидилпропионитрил (**II**) C_6H_5Li (**III**) и **I** соответствующего кетона выделить не удалось. При р-ции **II** с $C_6H_5CH_2MgBr$ (**IV**) образуется кетон, который без выделения гидрированием с помощью $LiAlH_4$ превращают в 1-фенил-4-пиперидинобутанол-2, выход 1,6%, т. кип. 148—152°/0,8 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 124—125° (из CH_3OH-этилацетата). Активно вступает в р-цию Гриньяра β-диметиламиноизобутиронитрил (**V**), β-пирролидиноизобутиронитрил (**VI**) и β-пиперидиноизобутиронитрил (**VII**): **V** с **IV** дает хлоргидрат 3-метил-1-фенил-4-диметиламинобутанона-2, выход 45%, т. пл. 126—127°; **VI** с **IV** хлоргидрат 3-метил-1-фенил-4-пирролидинобутанона-2, выход 30%, т. пл. 121-122°; **VII** с **I** и **III** — 2-метил-1-фенил-3-пиперидинопропанон-1, выход 32% (из **I**), 64% (из **III**), т. кип. 122°/0,5 *мм*, 122—123°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,5292, хлоргидрат, т. пл. 176° (из CH_3OH-этилацетата). При действии $C_6H_5CH_2MgCl$ на **VII** получают хлоргидрат 3-метил-1-фенил-4-пиперидинобутанона-2, выход 45%, т. пл. 162—163° (из CH_3OH-этилацетата), который также выделяют (выход 28%) наряду с 2-фенил-1-пиперидинопентаноном-3 (**VIII**) (выход 28%), т. пл. 169° (из CH_3OH-этилацетата), при проведении р-ции Манниха с 1-фенилбутаноном-2. **VIII** дезаминируют гидрированием над скелетным Ni в 2-фенилпентанон-3, семикарбазон, т. пл. 135—136° (из разб. сп.). Смесь 3,8 моля диметиламина, 2,0 моля метакрилонитрила (**IX**) и 5 *мл* 40%-ного р-ра гидроокиси бензилтриметиламмония (**X**), приготовленной при +5°, после стояния в течение 12 час. (~20°) промывают 400 *мл* разб. HCl, водн. слой обрабатывают 50%-ным р-ром NaOH и экстрагируют эфиром **V**, выход 80%, т. кип. 55—56°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4210, хлоргидрат, т. пл. 171—172°. **VI** получают при кипячении 5 час. пирролидина с **IX** в присутствии **X**, выход 76%, т. кип. 62°/0,8 *мм*, n_D^{25} 1,4558. Аналогично приготовляют **VII**, выход 80%, т. кип. 60—61°/0,2 *мм*, n_D^{25} 1,4598. В. Я.

22480. Семичленные гетероциклические системы. Сообщение IV. Синтез и свойства 4,5-бензо-(гепт-1,2,6-оксдиазинов). Рид, Штальхофен (Über heterocyclische Siebenringsysteme, IV. Mitteil.: Synthesen und Eigenschaften von 4,5-benzo-(hept-1, 2,6-oxdiazinen). Ried Walter, Stahlhofen Paul), Chem. Ber., 1954, **87**, № 12, 1814—1824 (нем.)

Синтез 4,5-бензо-(гепт-1,2,6-оксдиазинов) (**I**) осуществлен циклизацией оксимов *о*-ациламинокарбонильных соединений (**II**) под действием конц. H_2SO_4. Исходя из 5-нитро-2-бензоиламино-(**III**), 5-нитро-2-ацетамино-(**IV**), *о*-ацетамино-(**V**), *о*-бензоил-амино-(**VI**), *о*-пропиониламино-(**VII**), *о*-циннамоиламинобензальоксима (**VIII**) и оксима 6-ацетаминопиперональя (**IX**) получены соответственно 5′-нитро-7-фенил-бензо-1′,2′-4,5-(**X**), 5′-нитро-7-метилбензо-1′,2′-4,5-(**XI**), 7-метил-4,5-бензо-(**Iа**), 7-фенил-4,5-бензо-(**Iб**), 7-этил-4,5-бензо-(**Iв**), 7-стирил-4,5-бензо-(**Iг**) и 7-метил-4,5-пиперонил-(гепт-1,2,6-оксдиазины) (**XII**).7-окси-**I** получены щел. циклизацией оксимов 2-карбэтоксиаминокарбонильных соединений: из 2-карбэтоксиаминобензальдоксима (**XIII**) и O,N-дикарбэтокси-*о*-аминоацетофеноноксима (**XIV**) синтезированы 7-окси-(**Iд**) и 3-метил-7-окси-4,5-бензо-(гепт-1,2,6-оксдиазины) (**XV**) соответственно; в этих же условиях оксимы *о*-формиламин-(**XVI**) и *о*-ацетаминобензофенона (**XVII**) превращены в 3-фенил-(**XVIII**) и 7-метил-3-фенил-4,5-бензо-(гепт-1,2,6-оксдиазины)

Iа R = CH_3, **б** R = C_6H_5, **в** R=C_2H_5, **г** R=C_6H_5CH=CH_2, **д** R = OH; **XXI а** R = H, R′ = CH_3; **б** R = H, R′=C_6H_5; **в** R=H, R′ = C_2H_5; **г** R = =C_6H_5, R′=CH_3; **д** R=H, R′= = OH



(**XIX**);с конц. H_2SO_4 **XVII** не подвергается циклизации, тогда как *о*-ацетамино-*о*-карбэтоксибензальдоксим (**XX**) образует **Iа**. При кипячении с водой, разб. к-тами и щелочами **I** более или менее легко расщепляются с образованием исходных в-в, причем наличие OH-группы в положении 7 стабилизирует молекулу к гидролитич. р-циям. Доказательство строения **I** осуществлено их превращением при каталитич. гидрировании в 3,4-дигидрохиназолины (**XXIа—д**) через промежуточное соединение — енольную форму *о*-ациламиноарилалкиламина; гидрированием **Iа, б, в, д** и **XIX** получены соответственно **XXI а, б, в, г, д**; при окислении **XXIа** $Na_3Fe(CN)_6$ выделен известный 2-метилхиназолин (**XXII**). CH_3-группа в **I** обладает способностью вступать в р-цию конденсации с карбонильными соединениями: взаимодействие **Iа** с C_6H_5CHO приводит к **XII**. 5-нитро-2-бензоиламинобензальдегид (**XXIII**) получают из 1 моля C_6H_5COCl и 2 молей 5-нитро-2-амино-бензальдегида в абс. C_6H_6, т. пл. 198° (из сп.); р-р 10 *г* **XXIII** в 50 *мл* спирта и водн. р-р 5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$+3,5 *г* NaOH нагревают (100°, 1 час), фильтрат упаривают и выделяют **III**, т. пл. 243°. **III** растворяют в 3-кратном кол-ве конц. H_2SO_4, нейтрализуют при охлаждении р-ром соды, осадок растворяют в $CHCl_3$ или этилацетате и выделяют **X**, т. пл. 196°. **IV** получают из 5-нитро-2-ацетаминобензальдегида аналогично **III**, т. пл. 238° (из сп.). Р-р **IV** в этилацетате насыщают HCl (газом), 4 дня спустя нейтрализуют содой и $CHCl_3$, извлекают **XI**, т. пл. 178,5° (разл., CH_3OH). При обработке **V** конц. H_2SO_4 **Iа** извлекают $CHCl_3$, выход колич., т. пл. 170,5° (из бзл.-петр. эф. 1 : 1), **Iа**·$HgCl_2$, т. пл. 182° (разл., из воды). **Iб** получают обработкой **VI** 3-кратным кол-вом H_2SO_4, выход 80—95%, т. пл. 146° (из бзл.), хлоргидрат, т. пл. 140°. *о*-Аминобензальдегид (**XXIV**) нагревают (100°, 1 час) с избытком $(CH_3CH_2CO)_2O$, нейтрализуют р-ром соды, *о*-пропиониламинобензальдегид (**XXV**) извлекают эфиром; р-р 14 *г* неочищ. **XXV** в 200 *мл* спирта обрабатывают водн. р-ром 10 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ + 10 *г* NaOH, **VII**, т. пл. 158° (из сп.). Из **VII** с конц. H_2SO_4 получают моногидрат **Iв**, т. пл. 109° (из воды), безводн. **Iв**, т. пл. 132°, **Iв**·$HgCl_2$, т. пл. 157° (разл., из воды). Из 15 *г* *о*-ацетаминопиперональя (т. пл. 161°), 10 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 7 *г* NaOH в водн. спирте (100°, 1 час) получают **IX**, т. пл. 263° (разл., из воды или сп.). Р-р **IX** в этилацетате насыщают HCl (газом), через 4 дня фильтрат упаривают в вакууме, остаток подщелачивают р-ром соды и $CHCl_3$, извлекают **Iг**, т. пл. 250° (разл., из сп.).

К р-ру **XXIV** в пиридине при охлаждении добавляют хлорангидрид коричной к-ты, через 2 часа реакционную смесь выливают в 20%-ную H_2SO_4 и выделяют *о*-циннамоиламинобензальдегид (**XXVI**), т. пл. 128° (из водн. сп.); р-р 14 *г* **XXVI**, 10 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 7 *г* NaOH в водн. спирте нагревают (100°, 1 час), из фильтрата удаляют половину спирта, выпавшее масло растворяют в NaOH, пропускают CO_2 и выделяют **VIII**, т. пл. 144° (из бзл. или водн. сп.). Из **VIII** посредством этилацетата + HCl или конц. H_2SO_4 получают **XII**, т. пл. 188° (из CH_3OH). К р-ру **XXIV** в пиридине при охлаждении (лед + соль) добавляют по каплям эквивалентное кол-во этилового эфира хлормуравьиной к-ты (**XXVII**), вскоре реакционную смесь выливают в разб. H_2SO_4, выпавший осадок растворяют в спирте и обрабатывают р-ром вычисленного кол-ва NH_2OH в водн. CH_3COOH, **XIII**, т. пл. 117° (из бзл. или бзл.-петр. эф.; 1 : 1); при действии **XXVII** на **XXIV** без р-рителя получают смесь **XIII** и O, N-дикарбэтокси-*о*-аминобензальдоксима (**XXVIII**), последний выделяют, обрабатывая смесь C_6H_6, т. пл. 92° (из сп.). 0,01 моля **XIII** обрабатывают 25 *мл* 2 н. NaOH (вначале на холоду, затем при нагревании) до полного растворения, слабо подкисляют CH_3COOH, осадок промывают ацетоном, **Iд**·$2H_2O$, т. пл. 244° (разл., из воды); последний также образуется при аналогичной обработке **XXVIII**. **XIV** получают, обрабатывая р-р *о*-аминоацетофеноноксима в пиридине вычисленным кол-вом **XXVII**, т. пл. 98° (из сп.); **XIV** с 2 н. NaOH дает **XV**, т. пл. 215° (разл., из воды). Из **V** и **XXVII** в пиридине получают **XX**, т. пл. 103° (из сп.); **XX** обрабатывают конц. H_2SO_4 до окончания выделения CO_2, нейтрализуют содой и $CHCl_3$ извлекают **Ia**. При нагревании *о*-аминобензофеноноксима (т. пл. 156°) (**XXIX**) с безводн. HCOOH (4—5 час.) выделяют **XVI**, который при стоянии в щел. среде дает **XVIII**, т. пл. 168° (из бзл.). Р-р **XXIX** в лед. CH_3COOH насыщают HCl и через 2 дня, минуя выделение **XVII**, выливают в 2 н. NaOH и выделяют **XIX**, выход 80%, т. пл. 185—186° (из бзл.-петр. эф.; 1 : 1). 0,01 моля **Ia** гидрируют в CH_3OH над скелетным Ni, полученное масло с HCl дает хлоргидрат **XXIa**, т. пл. 312°, пикрат, т. пл. 204—205° (из сп.), получены также твердые хромат, хлорплатинат и иодметилат **XXIa**, из водн. р-ра последнего действием конц. KOH выделен **XXIa**, т. пл. 74°. К теплой эмульсии 2,2 *г* **XXIa** в 30 *мл* 33%-ного KOH + 100 *мл* воды добавляют теплый р-р 11 *г* $Na_3Fe(CN)_6$ в 90 *мл* воды, через 1 час к реакционной смеси добавляют 200 *мл* 33%-ного KOH и эфиром извлекают **XXII**, т. пл. 41—42° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 92° (из сп.). При гидрировании **Iв** в этилацетате над скелетным Ni выделяют **XXIв**, т. пл. 103—104° (из бзл.-петр. эф.; 1 : 1), пикрат, т. пл. 176°. Аналогично при гидрировании **Iб** получают **XXIб**, т. пл. 142° (из водн. сп.), хлоргидрат, т. пл. 256°, хлорплатинат, т. пл. 211° (разл.). При гидрировании **XIX** в спирт. р-ре выделяют **XXIг**, т. пл. 168° (из разб. сп. или бзл.). В тех же условиях из **Iд** получают **XXIд**, т. пл. 240° (из воды или сп.), пикрат, т. пл. 156° (разл.). К р-ру по 0,05 моля **Ia** и C_6H_5CHO в абс. CH_3OH добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3OK в CH_3OH, нагревают при 100° 3 часа, CH_3OH отгоняют, остаток разбавляют водой и выделяют **XII**. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 55143. С. Г.

22481. 4-кетотиазолы (4-окситиазолы). II. Реакции метиленовой группы 2-фенилтиазолинона-4. **Степанов Ф. Н., Моисеева З. З.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1977—1982

Изучались р-ции метиленовой группы 2-фенилтиазолинона-4 (**I**), которые показали, что Н этой группы обладает большой подвижностью. Так **I** с бензальдегидом (**II**) в присутствии конц. H_2SO_4 конденсируется с образованием 2-фенил-5-бензаль-(**III**), а с 4-диметиламинобензальдегидом — 2-фенил-5-(*n*-диметиламинобензаль)-тиазолинона-4 (**IV**). Бензальдегид-2,4-дисульфокислота (**V**) с **I** в щел. р-ре дает 2-фенил-5-(бензальдисульфокислота-2′,4′)-тиазолинон-4 (**VI**). При кипячении **I** с $CH(OC_2H_5)_3$ в пиридине (**VII**) получен *бис*-(2-фенилтиазолинон-4)-5,5′-метин (**VIII**). При конденсации **I** с дифенилформамидином (**IX**) в **VII** наряду с **VIII** образуется и 2-фенил-5-анилинометилентиазолинон-4 (**X**). Аналогично из 2-(*n*-нитрофенил)-тиазолинона-4 (**XI**) получается *бис*-(2-*n*-нитрофенилтиазолинон-4)-5,5′-метин (**XII**) и 2-(*n*-нитрофенил)-5-анилинометилентиазолинон-4 (**XIII**). При действии $(CH_3CO)_2O$ **X** и **XIII** дают соответственно 2-фенил-(**XIV**) и 2-(*n*-нитрофенил)-5-ацетанилинометилентиазолинон-4 (**XV**). Конденсация **XIV** с иодэтилатом 2-метилбензтиазола (**XVI**) приводит к мероцианиновому красителю — (2-фенил-4-кето-4,5-дигидротиазол-5) -диметин - (3-этилбензтиазолу-5) (**XVII**) ($\lambda_{макс}$ в сп. 568 *mμ*, слабо сенсибилизирует AgBr-эмульсию). В аналогичных условиях **XI** с иодэтилатом 2-β-ацетанилиновинилпиридина (**XVIII**) образует (2-*n*-нитрофенил-4-кето-4,5-дигидротиазол- 5) - диметин - (1 - этил - 1,2 - дигидропиридин-2) (**XIX**) ($\lambda_{макс}$ в сп. 576 *mμ*, десенсибилизирует AgBr-эмульсию). При сочетании **I** с 4-нитрофенилдиазонием и 2,5-дихлорфенилдиазонием получены оранжево-красные красители (**XX**) и (**XXI**). При конденсации **I** с *n*-нитрозодиметиланилином (**XXII**) образуется азометиновый краситель (**XXIII**). К 0,5 *г* **I**, 0,3 *г* **II** и 10 *мл* спирта прибавляют по каплям 3 *мл* H_2SO_4, выливают на 50 *г* льда и из осадка эфиром экстрагируют **III**, выход 53%, т. пл. 129—130° (из бзл.). **IV**, выход 51%, т. пл. 120—122° (из лед. CH_3COOH (**XXIV**)). К 3,5 *г* Na-соли **V** в 18 *мл* воды и 6 *мл* HCl (*d* 1,16) прибавляют (10°, 45 мин.) 2 *г* **I** в 200 *мл* воды и 4 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, нагревают 20 мин. при 80°, к фильтрату прибавляют 5 *г* KCl, охлаждают и выливают в 30 *мл* спирта, получают **VI**, выход 58,5%, иглы (из воды). 1 *г* **I**, 0,42 *г* $CH(OC_2H_5)_3$ в 15 *мл* **VII** нагревают до кипения 45 мин., выливают в 45 *мл* воды, подкисляют HCl, получают **VIII**, выход 68%, т. пл. 264—265° (из **XXIV**). 1,3 *г* **I**, 0,98 *г* **IX** и 15 *мл* **VII** кипятят 15 мин., разбавляют 100 *мл* воды, подкисляют HCl, сухой осадок обрабатывают горячим $(CH_3)_2CHOH$. Остаток 0,5 *г* **VIII**. Из фильтрата получают **X**, выход 15%, т. пл. 209—210° (из бутанола). 1,7 *г* **XI**, 0,98 *г* **IX** и 10 *мл* **VII** кипятят 15 мин. и охлаждают, выделяют смесь **XII** и **XIII**. Разделяют дробной кристаллизацией из **VII**. Получают растворимый **XIII**, выход 8,5%, т. пл. 309—310°, и труднее растворимый **XII**, темносиние иглы, выход 40%, т. пл. 272—273°. 0,2 *г* **X** с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при 120°, получают **XIV**, выход 87%, т. пл. 201—202°; **XV**, т. пл. 277—278° (из $(CH_3CO)_2O$). 0,2 *г* **XIV**, 0,2 *г* **XVI**, 5 капель $(C_2H_5)_3N$ в 5 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ кипятят 6 час., получают **XVII**, выход 80%, темнозеленые иглы, т. пл. 258° (разл.). 0,39 *г* **XVIII**, 0,22 *г* **XI**, 0,14 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 5 *мл* спирта нагревают (2 часа, ~ 100°), получают **XIX**, темносиние призмы, выход 56%, т. пл. 278—279°. 1 *г* **I** в 60 *мл* воды и 2 *мл* 40%-ного р-ра NaOH прибавляют одновременно с 20 *мл* соли диазония (из 0,81 *г* *n*-нитроанилина) к 5 *г* CH_3COONa в 30 *мл* воды, получают **XX**, выход 65%, не плавится > 360° (из ксилола). **XXI**, выход 81%, т. пл. 240—242° (из толуола). К 0,4 *г* **I** в 5 *мл* воды прибавляют щел. р-р ~ 5 *мл* **XXII** (из 0,3 *г* диметиланилина), оставляют на 7 дней при ~20°, получают **XXIII**, выход 57%, т. пл. 140—142° (из **XXIV**). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 55159. М. Л.

22482. Исследование производных тиазола. 5. Синтез 2-аминотиазола при помощи роданидов. **Танияма, Такэмура** (チアゾール誘導體の研究(第5報)硫シヤン化合物を應用する2-アミノチアゾールの合成. 谷山兵三, 竹村庄司), 藥學雜誌, Якугаку дзасси,

J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74,** № 2, 210—211 (япон.; рез. англ.)

Взаимодействие роданистого калия (**I**) и α,β-дихлорэтилацетата (**II**) с дальнейшей обработкой продукта р-ции аммиаком и последующей циклизацией приводит к образованию 2-аминотиазола (**III**). Конденсация **II** и HN = C(SH)NHNHC(SH) = NH (**IV**) дает хлористоводородную соль 2,2′-гидразотиазола (**V**), расщепляющуюся при восстановлении с образованием **III**. 7,5 *г* **II,** 50 *мл* абс. спирта и 5 *г* **I** нагревали 30 мин., после отгонки спирта остаток оставлен стоять 30 мин. с 50 *мл* 30%-ного NH_4OH, экстрагировали эфиром, получен **III**; пикрат, т. пл. 229—230°. 3 *г* **IV**, 15 *мл* спирта нагревали с 3,2 *г* **II**, получен **V**, выход 2,8 *г*. **V** (2,8 *г*) в 10 *мл* воды и 60 *мл* лед. CH_3COOH нагревали 2 часа на водяной бане с 12 *г* Fe, р-р подщелочен NaOH и экстрагирован эфиром, получен **III**, т. пл. 88—90°; пикрат, т. пл. 226°. Сообщение 4 см. РЖХим, 1955, 43056. С. И.

22483. К бромированию производных сульфапиримидина и сульфатиазола. Сообщение II. Воян (Zur Bromierung von Sulfapyrimidin- und Sulfathiazol-Verbindungen, 2. Mitteilung. Wojahn Hans), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 7, 321—336 (нем.)

При прямом бромометрич. титровании 2-(*n*-толуолсульфамино)-пиримидинов (**Iа, б**), а также 2-(*n*-толуолсульфамино)-тиазолов (**IIа, б**) в CH_3COOH, содержащей воду, потребляется 2 *экв* брома; путем присоединения промежуточной HOBr образуются 4-окси-5-бром-4,5-дигидропиримидины (**IIIа, б**) и, соответственно, 4-окси-5-бромтиазолины (**IVа, б**). Все **III** и **IV** малоустойчивы и с 2HJ (в CH_3COOH + HCl — к-та) **IIIа, IVа** при нагревании, а **IIIб, IVб** при ~20° переходят обратно в соответствующие **I** и **II**.

```
RC = NCR′ = CHCH = N    I, VI, XI;
|___________________|
RC = NCR′ = CHS    II, VII, XII
 |___________|
```

I, II R = n-$CH_3C_6H_4SO_2NH$; **VI, VII** R = n-$H_2NC_6H_4SO_2NH$; **XI, XII** R = 4-H_2N-3,5-$Br_2C_6H_2SO_2NH$, **а** R′ = H, **б** R′ = CH_3.

В безводн. среде (CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$) бром замещает положение 5 в **I** и **II**, при этом получаются 5-бром-**Iа**, 5-бром-**Iб**, 5-бром-**IIа** и 5-бром-**IIб**; последние соединения легко получаются также при нагревании **IIIа, IIIб** и **IVа** в лед. CH_3COOH. Однако **IVб** превращается в 5-бром-**IIб** уже при 20°, вероятно последний содержит Br в виде катиона, так как в-во в отличие от других 5-бромзамещ. выделяет J_2 из KJ. При нагревании **IIIа** и **IIIб** с 5 молями NaOH получаются **Iа** и **Iб**. Напротив с 2—3 молями NaOH при 20° при медленном прибавлении дигидропиримидиновое кольцо расщепляется и из **IIIа** и **IIIб** образуется один и тот же *n*-толуолсульфогуанидин n-$CH_3C_6H_4SO_2N$ = $C(NH_2)_2$ (**V**). В этих условиях **IVб** переходит в **IIб**. При титровании 2-(*n*-аминофенилсульфо)-аминопиримидинов (**VIа, б**) и 2-(*n*-аминофенилсульфо)-аминотиазола (**VIIа**) получающиеся продукты бромирования подобны по строению **III** и **IV** и 5-бромпроизводным **I** и **II**, они аналогично реагируют с HJ и NaOH и отличаются от тозильных производных наличием 2 атомов Br в *n*-аминофенильном остатке. Смесь 0,1 моля 2-аминопиримидина, 0,1 моля *n*-толуолсульфохлорида (**VIII**) и 0,2 моля пиридина нагревают 1 час, добавляют воду, продукт растирают с горячим спиртом и получают **Iа**, выход 65—70% (неочищ.), т. пл. 201—202° (из CH_3COOH). Аналогично получены: **Iб**, т. пл. 224° (из CH_3COOH); **IIа**, т. пл. 218° (из CH_3COOH) и **IIб**, т. пл. 172° (растирают с этилацетатом и кристаллизуют из разб. сп.). К р-ру 1,25 *г* **Iа** в 20 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* 25%-ной HCl прибавляют 2 *г* KBr и затем медленно 10 *мл* 1 н. $KBrO_3$ и получают **IIIа, т.** пл. 215—218° (моногидрат из сп.). Аналогично из **Iб** (разбавление водой при сильном охлаждении) получают **IIIб**, т. пл. 110—125° (разл. при кристаллизации из сп., осаждают лигр. из р-ра в тетрагидрофуране при 20°); из **IIа** получают **IVа**, т. пл. 190° (разл., из CH_3OH): из **IIб** получают **IVб** (немедленно отсасывают и очищают осаждением лигр. из тетрагидрофурана). 1 *г* **IIIа** растворяют при нагревании в смеси 7 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают, добавляют воду и получают 0,45 *г* 5-бром-**Iа**, т. пл. 237° (из лед. CH_3COOH), идентичное с в-вом, полученным из 2-амино-5-бромпиридина и **VIII**. Аналогично из **IIIб** (не выделяя нагревают при 100°) получают 5-бром-**Iб**, т. пл. 220° (из сп.), который образуется также из 2-амино-4-метил-5-бромпиримидина и **VIII**. При кипячении до обесцвечивания р-ра 1,27 *г* **IIа** в 10 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 2 *экв* Br и добавления воды получают 5-бром-**IIа**, т. пл. 209° (разл.; из сп.). Р-р 1 *г* **IVб** кристаллизуют из 5 *мл* лед. CH_3COOH и получают 5-бром-**IIб**, т. пл. 206° (разл.; из CH_3COOH), который образуется также при добавлении 2 *экв* Br в р-р **IIб** в CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$. При добавлении 3,6 *мл* 10%-ного р-ра NaOH к суспензии 1,1 *г* **IIIа** в 10 *мл* воды выделяется **V**, т. пл. 206° (из сп.), идентичный с полученным из гуанидина и **VIII**. Из щел. фильтрата можно выделить небольшое кол-во глюкоредуктона (HOCH=C(OH)—CHO) в виде дифенилгидразона, т. пл. 175°. Аналогично из **IIIб** получают **V**; в щел. фильтрате не удается отчетливо доказать присутствие β-метилредуктона. При бромометрич. титровании **VIа** получают 2-(4′-амино-3′,5′-дибромфенилсульфо)-амино-4-окси-5-бром-4,5-дигидропиримидин (**IXа**), т. пл. 163—170° (моногидрат из CH_3OH). Аналогично получают 4-метилпроизводное (**IXб**), т. пл. 120—130° (разл.; из тетрагидрофурана + этилацетата добавлением лигр.). При медленном добавлении к **IXб** 1 н. NaOH (2—3 моля) выпадает 4-амино-3,5-дибромфенилсульфогуанидин, т. пл. 283°, идентичный в-ву, полученному из **IXа**. При титровании **VIIа** (6 *экв* Br) получают 2-(4′-амино-3′,5′-дибромфенилсульфо)-амино-4-окси-5-бромтиазолон (**X**), т. пл. 205—215° (разл.; из CH_3OH). Действием щелочи не удается выделить определенных в-в. **IXа**, в CH_3COOH-HCl (к-та) + KJ (100°, 5 мин.) дает (**XIа**), т. пл. 249° (из CH_3OH), из **IXб** (~20°) получают (**XIб**), т. пл. 243° (осаждением из сп.), которое получают также при быстром действии более чем 5 молей NaOH на **IXб**. Из **X** действием KJ (CH_3COOH+HCl) выделяют (**XIIа**), т. пл. 241° (из сп.). 5-бром-**XIб** получают с хорошим выходом описанным методом из **XIб** (р-р нагревают при ~100°) или 2 *г* **IXб** в 5 *мл* лед. CH_3COOH и 20 капель конц. H_2SO_4 нагревают недолго (~100°), т. пл. 230—231°. 5-бром-**XIIа** получают из **X** нагреванием в CH_3COOH или бромированием (аналогично 5-бром-**Iа**) **XIIа**. Приведено подробное описание метода титрования и полученные кривые **Iб, IIб** и **VIIб**. Сообщение I см. Pharmazie, 1948, **3**, 488—491. Б. Д.

22484. 2,2-диалкилтиаморфолиндионы-3,5. Скиннер, Биккинг (2,2-dialkyl-3,5-thiamorpholinediones. Skinner Glenn S., Bicking John B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76,** № 10, 2776—2780 (англ.)

Для физиологич. исследований 2,2-диалкилтиаморфолиндионы-3,5 (**Iа—ж**) были получены несколькими путями. Метод А. Из $HSCH_2COOC_2H_5$ (**II**) и $(RR')CBrCOOC_2H_5$ (**III**) получают этиловые эфиры α,α-диалкилтиодиуксусных к-т $C_2H_5OOCC(RR')SCH_2COOC_2H_5$ (**IV, V** к-та). **IVа** действием NH_3 в спирте непосредственно превращают в $H_2NCOC(CH_3)_2$-SCH_2CONH_2 (**VI**), но **IVб** и **IVв**, не очищающиеся перегонкой, гидролизуют до соответствующих к-т (**Vб** и **Vв**), которые превращают затем в NH_4-соли. Нагре-

вание **VI**, а также указанных солей, приводит к **Iа, б, в**. Метод Б. 5,5-диалкил-2-имино-4-тиазолидоны (**VIIб—е**), полученные из (RR')CBrCOBr (**VIII**) и избытка тиомочевины (**IX**) в лед. CH_3COOH, гидролизуют и получают смесь α,α-диалкилмеркаптоуксусной к-ты и ее амида, обработка этой смеси $BrCH_2COOH$ (**X**) и щелочью приводит к смеси **V** и ее моно-амида $H_2NCOC(RR')SCH_2COOH$ (**XI**), из которой указанной выше обработкой получены **Iб, в, г**. Метод В. Замена **X** на $ClCH_2CONH_2$ (**XII**) приводит к смеси $HOOCC(RR')SCH_2CONH_2$ (**XIII**) и диамида **V**, что было осуществлено для **VIIд, е**, из которых получены соответствующие **Iд, е**. Авторы указывают, что выход **I** зависит от легкости разложения амида, а также, что выход **I** из моноамида выше, чем из NH_4-соли. Диамид **Vе**, относительно устойчивый к нагреванию, дает плохой выход **Iе**, в то время как разлагающийся при низкой т-ре диамид **Vд** дает хороший выход **Iд**. Также указывается, что выход **Iе** из **XIIIе** ниже, чем из изомерного **XIе**. Отмечено, что **Iж** получается из $H_2NCOC(C_6H_5)_2SCH_2COOC_2H_5$ (**XIV**) в кислой среде с лучшим выходом, чем в нейтр. Приведены данные по ряду соединений, синтезированных из дифенилмеркаптоуксусной к-ты (**XV**). При испытании на мышах все **I**, кроме **Iж**, показали гипнотич. активность.

I, VII

Для **I, III—V, VII, VIII, XI, XIII**: **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = R' = C_2H_5$; **в** $R = R' = н\text{-}C_3H_7$; **г** $R = R' = н\text{-}C_4H_9$; **д** $R = C_2H_5$, $R' = н\text{-}C_4H_9$; **е** $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$; **ж** $R = R' = C_6H_5$.

III получены действием избытка спирта на бромацилбромиды, синтезированные по описанному методу (Fourneau, Nicolitch, Bull. Soc., Chim. France, 1928, **43**, 1238) (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{25}): **IIIа**, 74, 71—72/27, 1,4410; **IIIб**, 86, 80—82/10, 1,4546; **IIIв**, 84, 120—122/20, 1,4538. Синтез **VII** описан на примере **VIIг**. 0,55 моля **VIIIг** добавляют (20 мин.) к кипящему р-ру 1,65 моля **IX** в 600 *мл* лед. CH_3COOH, через 20 мин. отгоняют в вакууме CH_3COOH, добавляют 500 *мл* воды, нейтрализуют р-ром NH_4OH (*d* 0,90) и отделяют **VII г**, который перекристаллизовывают из разб. спирта (перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °C): **VIIб**, 65, 225; **VIIв**, 45, 235; **VIIг**, 45, 223; **VIIб**, 45, 203; **VIIе**, 51, 213. Получение **V** описано на примере **Vб**. 1 моль **II** и 1 моль **IIIб** смешивают с охлажд. р-ром C_2H_5ONa (из 23 *г* Na и 700 *мл* спирта), оставляют на 4 дня в атмосфере N_2, отгоняют спирт и остаток перегоняют при 160—164°/16 *мм* (выход 160 *г*). 63 *г* этого масла в 250 *мл* CH_3OH и 250 *мл* 20%-ного р-ра NaOH кипятят 2,5 часа (за это время отгоняется CH_3OH), подкисляют, экстрагируют эфиром, отгоняют р-ритель и остаток обрабатывают эфирным р-ром 35 *мл* бензиламина, получают соль с т. пл. 170—172° (из *изо*-C_3H_7OH), из которой выделяют **Vб**, выход 11%, т. пл. 92—93,5° (из циклогексана). Аналогично из 94,5 *г* **IIIа** получают 101 *г* **IVа**, т. кип. 139°/12 *мм*, гидролиз которого приводит непосредственно к **Vа**, выход 50%, т. пл. 106—107° (из циклогексана-этилацетата). Из 28 *г* **IVа** и 170 *мл* 12,5%-ного спирт. р-ра NH_3 (запаянный сосуд, 2 недели, 65—70°) получают **VI**, выход 79%, т. пл. 139—140° (из бзл.-сп.). Подобно этому **IIIв** дает **IVв**, т. кип. 165—167°/11 *мм*, гидролизуемый затем до **Vв**, выход 16%, т. пл. 96—97° (из C_6H_{14}-бзл.). Р-р **VII** в 15%-ном р-ре NaOH (6 *мл* на 1 *г* **VII**) кипятят (76 час. для **VIIб**, 46, 40, 48 час. для **VIIв, VIIг, VIIд** соответственно), подкисляют H_2SO_4, экстрагируют эфиром, отгоняют его, остаток подвергают действию **X** или **XII**. Для **VIIе** берут 15 *мл* 5%-ного р-ра NaOH на 1 *г* в-ва и кипятят 92 часа. Р-р остатка (после гидролиза 0,3 моля **VIIб**) в 240 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 0,3 моля **X** в 120 *мл* 10%-ного р-ра NaOH через 30 мин. подкисляют, масло извлекают эфиром, отгоняют эфир, остаток перекристаллизовывают из смеси 200 *мл* циклогексана и 90 *мл* *изо*-C_3H_7OH и получают **XIб**, выход 14%, т. пл. 121—122°. Из маточного р-ра отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают петр. эфиром и выделяют **Vб**, которую кипятят 4 часа в 200 *мл* конц. HCl; при охлаждении выделяется чистая **Vб**, выход 41%. Если гидролиз **VIIб** продолжается 81 час, то соотношение амид: к-та остается неизменным. Аналогично из **VIIв** при охлаждении р-ра в петр. эфире осаждается **XIв**, выход 20,3%, т. пл. 125—126°; остаток после отгонки петр. эфира перекристаллизовывают из гексана, кипятят 36 час. в смеси HCl (к-та)-лед. CH_3COOH (2 : 1 по объему) и выделяют **Vв**, выход 21,2%. **IXг**, т. пл. 138—139°, и **Vг**, т. пл. 76—77°, получены с выходами 24,1 и 30,5% соответственно. Продукт гидролиза 0,242 моля **VIIд** смешивают с 0,242 моля **XII** в 200 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, через 30 мин. р-р подкисляют и отделяют 58,5 *г* кристаллич. осадка, тщательно измельчают, перемешивают с 400 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$ и фильтруют; остаток — диамид **Vд**, выход 36,7%, т. пл. 147—149°; из подкисленного фильтрата выделяют **XIIIд**, выход 26,7%, т. пл. 157—158°. Аналогичная обработка продукта гидролиза **VIIе** приводит к диамиду **Vе**, выход 14%, т. пл. 180—181°, и **XIIIе**, выход 32%, т. пл. 133—134°. 0,031 моля диамида **Vе** в 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH кипятят 5 мин., подкисляют и отделяют **XIе**, выход 83%, т. пл. 143—144°. **I** синтезированы из NH_4-солей или амидов **V**: после нагревания их некоторое время в вакууме начинается отгонка масла, которое закристаллизовывается непосредственно или после обработки 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, для случая NH_4-солей. Получены следующие **I** (перечисляются **I**, исходное соединение, т-ра р-ции в °C, время нагревания в мин., выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): **Iа**, **Vа**·NH_3, 190, 60, 40, 108—109, водн. сп.; **Iа**, **VI**, 190, 30, 67, **Iб**, **Vб**·NH_3, 190, 75, 37, 85—86, водн. *изо*-C_3H_7OH; **Iб**, **XIб**, 160—170, 45, 82, —; **Iв**, **Vв**·NH_3, 190, 40, 37, 63—64, гексан; **Iв**, **XIв**, 170, 35, 53; —; **Iг**, **Vг**·NH_3, 180—190, 45, 32, —, т. кип. 159—161°/1 *мм*; **Iг**, **XIг**, 140—160, 40, 68, —; **Iд**, **XIIIд**, 200, 40, 61, 37—39, петр. эфир., т. кип. 159—160°/4 *мм*; **Iд**, диамид **Vд**, 160, 45, 80, —; **Iе**, **XIIIе**, 180, 45, 44, 111—113, *изо*-C_3H_7OH; **Iе**, диамид **Vе**, 210, 90, 8, —; **Iе**, **XIе**, 160, 30, 65, —. 10 *г* **XIIIж** в 100 *мл* *о*-$ClC_6H_4CH_3$ кипятят 75 мин. с отгонкой 60 *мл* р-рителя; добавляют 100 *мл* гексана, осадок перемешивают с р-ром $NaHCO_3$ и отделяют **Iж**, выход 27%, т. пл. 196—197° (из бзл.-ацетона). **Iж** получен также из 6,2 *г* **XIV** при нагревании (100°, 10 мин.) с 25 *мл* конц. HCl и 35 *мл* лед. CH_3COOH, выход 56%. 0,084 моля **XV** (Becker H., Bistrzycki H., Ber., 1914, **47**, 3151) в 135 *мл* 5%-ного р-ра NaOH прибавляют к 0,084 моля **X** в 70 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, через 15 мин. р-р подкисляют и отделяют **Vж**, выход неочищ. к-ты 98%. 0,041 моля **Vж** и 0,28 моля CH_3COCl кипятят 1,5 часа, добавляют 50 *мл* циклогексана и отделяют ангидрид **Vж**, выход 54%, т. пл. 108—109° (из бзл.-циклогексана). Из ангидрида получают **Vж**, т. пл. 188—190°. К р-ру 5 *мл* жидкого NH_3 в 100 *мл* эфира добавляют при 0° эфирный р-р 0,026 моля ангидрида **Vж** в 200 *мл* эфира, отделяют NH_4-соль, растворяют ее в воде, подкисляют и отделяют **XIIIж**, выход 80%. **XIIIж** получен также из **XV** и **XII**, выход 65%, т. пл. 166—168° (разл.; из водн. *изо*-C_3H_7OH). 0,092 моля **XV**, 300 *мл* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$ и 0,096 моля $CH_2BrCOOC_2H_5$ встряхивают до растворения осадка, подкисляют и отделяют $HOOCC(C_6H_5)_2SCH_2COOC_2H_5$, выход 51%, т. пл. 142—143° (из бзл.-цикло-

гексана). 0,21 моля этого эфира кипятят 30 мин. с 25 *мл* $SOCl_2$, отгоняют в вакууме избыток $SOCl_2$, добавляют 30 *мл* NH_4OH (*p* 0,90) и отделяют **XIV**, выход 68%, т. пл. 131,5—133°; 6,7 моля **Iж** в 25 *мл* 5%-ного р-ра NaOH оставляют при~20° на 5 час., выпавшую Na-соль растворяют в воде, подкисляют и отделяют **XIж**, выход 69%, т. пл. 142—143°. **XIж** нагревают 20 мин. при 160°/60 *мм*, остаток обрабатывают р-ром $NaHCO_3$ и отделяют **Iж**, выход 53%. И. Л.

22485. **Получение производных фентиазина — возможных противоглистных средств. Часть II.** Маки, Мисра (Preparation of phenothiazine derivatives as possible anthelmintics. Part II. Mackie Alexander, Misra Anand L.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1281—1283 (англ.)

Поскольку β-10-фенотиазинилпропионовая к-та (I) обладает противоглистными свойствами (см. предыдущую часть РЖХим, 1955, 31685) сделана попытка синтезировать некоторые производные **I**. При взаимодействии с $POCl_3$ и PCl_3, вместо ожидаемого хлорангидрида **I**, получен 2,3-дигидро-3-оксо-1H-пиридо-[3,2,1-kl]-фенотиазин (II), где R = O. Р-ция **I** с $SOCl_2$ приводит к образованию смол. Попытка синтезировать амид взаимодействием метилового эфира **I** с водн. NH_3 или сплавлением **I** с мочевиной не дала положительного результата. В последней р-ции, а также при взаимодействии **I** с *o*-фенилендиамином, образуется фенотиазин (III). Бромирование **I** в лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ приводит к монобромпроизводному **II** (R=O) неустановленного строения (т. пл. 247—248°). Бромирование в аналогичных условиях самого **II** (R=O) приводит к смеси моно- и дибромпроизводных. Синтезированы некоторые производные **II**. К кипящему р-ру 4 *г* аминонитрогуанидина в 50 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 4 *г* **II** (R=O) и кипятят 30 мин., получают **II** (R = $NNHC(=NH)NHNO_2$), выход 2,5 *г*, т. пл. 234—235° (разл., из пиридина (**IV**)). Р-р 2,6 *г* **II** (R=O) в 5 *мл* **IV** прибавляют к р-ру хлоргидрата 2-амино-4-хлортиофенола в 5 *мл* **IV**, кипятят 8 час., подкисляют разб. HCl, декантируют верхний слой, остаток обрабатывают попеременно спиртом и кипящим петр. эфиром (т. кип. 60—80°); остается **II** (R=C_6H_3(—S)(—NH)Cl-1,2,4), выход 0,8 *г*, т. пл. 206—207°. Суспензию 1,25 *г* **II** (R=O) и 1 *г* реактива Жирара Р (гидразида карбоксиметилпиридиниумхлорида) в 15 *мл* абс. спирта, содержащего 10% CH_3COOH, кипятят 3 часа, отделяют в-во, т. пл. 299—300° (из C_6H_5Cl-эф.); строение в-ва не установлено; из фильтрата после охлаждения в течение 12 час. выпадают кристаллы **II** (R=$NNHCOCH_2N^+C_5H_5Cl^-$), выход 0,7 *г*, т. пл. 192—194° (из смеси сп.-CH_3OH). При взаимодействии **III** с фенилацетилхлоридом (**V**) в среде лед. CH_3COOH, вместо 10-фенилацетилфенотиазина, образующегося при этой р-ции в среде диоксана, получен 10-ацетилфенотиазин (**VI**). 10-Хлорацетильное производное **III** (**VII**) тоже удается получить только в среде диоксана; в лед. CH_3COOH действие на **III** $ClCH_2COCl$ (**VIII**) приводит к **VI**. Образование **VI** объяснено тем, что **V** и **VIII** образуют в присутствии лед. CH_3COOH смешанные ангидриды $C_6H_5CH_2COOCOCH_3$ и $ClCH_2COOCOCH_3$, которые, взаимодействуя с освобождающимся в р-ции HCl, дают CH_3COCl. Смесь 3 *г* **VII** и 1,5 *г* уротропина (**IX**) в 15 *мл* сухого $CHCl_3$ кипятят 5 час; получают четвертичную соль **IX**, выход 3,3 *г*, т. пл. 172—173°. При кристаллизации из смеси этилацетата и абс. спирта происходит разложение соли и выделен хлоргидрат **IX**. Смесь 5,5 *г* **VII** и 6 *г* 2-диэтиламиноэтиламина в 30 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 10 час., взбалтывают с 1 н. HCl и кислую вытяжку подщелачивают содой, получают 10-(2-диэтиламиноэтиламиноацетил)-фенотиазин, выход 2 *г*, т. пл. 79—80° (из петр. эф.). К р-ру 1,1 *г* стеарата Na в 15 *мл* водн. спирта прибавляют горячий р-р 1,7 *г* 10-иодацетилфенотиазина в 20 *мл* спирта, слегка подкисляют (лакмус), кипятят 3 часа, получают 10-фенотиазинкарбонилметилстеарат, выход 1,6 *г*, т. пл. 73—74° (из сп.). А. Т.

22486. **К вопросу о строении сернистых красителей.** Дисбах, Ринер, Кавень (Contribution à l'étude des colorants au soufre. Diesbach Henri de, Rhyner Paul, Cavegn Albert), Helv. chim. acta, 1953, 36, № 7, 2037—2045 (франц.)

Исследовано строение трех сернистых красителей: иммедиаль синего (I), иммедиаль черного (II) и криоген черного (III), полученных по методике, описанной ранее (герм. пат. 103646 и 112298). Сделан вывод, что черные сернистые красители, **II** и **III** имеют, повидимому, ангулярное строение, содержат бóльшее к-во аминогрупп, чем **I**, и имеют мостиковые связи—S— и —S—S—, в то время как **I** обладает линейной структурой, содержит меньше аминогрупп, чем **II** и **III**, и имеет мостиковые связи —SO— и —SO—SO—. Строение **I**, очищ. экстрагированием спиртом, промывкой водн. р-ром H_2O_2 и водой подкисленной CH_3COOH, отвечает ф-ле $C_{24}H_{12}O_7N_4S_5 + H_2SO_4 + H_2SO_3 + 2H_2O$; H_2SO_4 удаляется при обработке водн. р-ром NH_3, H_2SO_3 удаляется лишь при нагревании с р-ром NaOH. При восстановлении 1 *г* **I** нагреванием с 5 *г* глюкозы в 100 *мл* водн. р-ра 2 *г* NaOH в токе N_2 и последующем окислении воздухом получают в-во $C_{24}H_{14}O_6N_4S_5$; при аналогичном восстановлении **I** и последующем кипячении (3 часа) с нейтрализованным р-ром 5 *г* $CH_2ClCOOH$ происходит алкилирование амино- и меркаптогрупп остатком CH_2COOH и в результате получают в-во $C_{36}H_{26}O_{18}N_4S_5$, содержащее 6 остатков CH_2COOH. При аналогичном восстановлении **I**, диазотировании свободных аминогрупп и последующем кипячении получают в-во $C_{24}H_{10}O_7N_6S_5 \cdot H_2O$ (**IV**), что объясняется наличием аминогруппы в орто-положении к N тиазинового цикла и образованием (при диазотировании) двух иминазольных колец. Окисление 2 *г* **I** 100 *мл* 15%-ного р-ра $KBrO_3$ в присутствии 10 *мл* 25%-ного р-ра HBr (к-ты) дает в-во $C_{12}H_6O_3N_2SBr_2$. Строение **II**, очищ. обработкой 20%-ным р-ром NaCl, водой, подкисленной CH_3COOH, CS_2 и эфиром, отвечает ф-ле $C_{48}H_{22}O_{10}N_8S_{19}$; при восстановлении **II** водн. р-ром NaOH и глюкозы и последующем кипячении с нейтрализованным р-ром $CH_2ClCOOH$ получают в-во $C_{64}H_{38}O_{24}N_8S_{15}$, отсюда авторы делают вывод, что происходит алкилирование с вступлением 8 остатков CH_2COOH, и, если считать, что в каждой NH_2-группе в **II** присоединены по 2 остатка, то на долю восьми связей—S—S—приходятся другие 4 остатка. Эти результаты показывают, что в красителе содержатся

4 связи—S—S—и две сульфидные связи—S—, превращающиеся при окислении в —SO—связи. Строение **III**, очищ. экстрагированием C_2H_5OH, отвечает ф-ле $C_{36}H_{18}O_{12}N_8S_{13}\cdot 2H_2O$; **III** содержит две группы OSO_3H. При окислении **III** р-ром H_2O_2 при 50° получают в-во $(C_{12}H_7NS_2, HSO_3)_2$; при восстановлении 1 *г* **III** 5 *г* глюкозы в 100 *мл* 2%-ного р-ра NaOH и кипячении (1 час) с нейтрализованным р-ром 5 *г* $CH_2ClCOOH$ получают в-во $C_{14}H_{11}O_5NS_2$, т. е. происходит алкилирование с вступлением в молекулу **III** двух остатков CH_2COOH.
Л. Е.

22487. Изучение диазометана. Сообщение III. Получение изодиазометана и его перегруппировка в диазометан. Мюллер, Лудштек ((Untersuchungen an Diazomethanen, III. Mitteilung: Herstellung von Isodiazomethan und seine Umlagerung zu Diazomethan. Müller Eugen, Ludsteck Dieter), Chem. Ber., 1954, **87**, № 12, 1887—1895 (нем.)

Взаимодействием диазометана (**I**) с CH_3Li или C_6H_5Li в эфире получают осадок состава $(CHN_2)Li$ (**II**), взрывающийся в сухом виде при соприкосновении с воздухом. Разложением **II** водн. р-рами NH_4Cl или KH_2PO_4 (**III**) получают изодиазометан (**IV**), гидразин или формилгидразин. Перегонкой эфирного р-ра **IV** в высоком вакууме (—50°) выделяют подвижную жидкость, разлагающуюся при +15° с выделением N_2 и взрывающуюся при 35—40°. При добавлении KOH к эфирному р-ру **IV** происходит колич. мгновенное превращение в **I**. Приводится кривая УФ-абсорбции **IV**, полностью отличная от **I**; максимум при 40500 *см*$^{-1}$ (lgε 1,4). **IV** приписывается строение $HC\equiv N^+N^-H$ или $H\bar{C}=N^+=NH$. Обсуждаются механизмы перегруппировки **IV** в **I** и образования N-формил-N′-ацилгидразинов при действии органич. к-т на **IV**. 57 *г* CH_3Br охлаждают под током N_2, добавляют абс. эфир и 9 *г* Li, трубку запаивают, встряхивают, вскрывают, нагревают 1 час (под N_2) и отфильтровывают CH_3Li, выход 93—98% (по CH_3Br). К 1,45 ммоля эфирного р-ра CH_3Li прибавляют по каплям 7,2 *мл* высушенного (KOH, 3 дня) и под N_2 эфирного р-ра **I**, центрифугируют под N_2, осадок промывают абс. эфиром и сушат в вакууме. Выход **II** 97%. Пропитанный эфиром **II** воспламеняется на воздухе с образованием запаха изонитрила. К суспензии **II** из 15 ммолей эфирного р-ра CH_3Li и **I** при —15° добавляют 15 *мл* конц. водн. р-ра буферной соли или к-ты, встряхивают и отделяют эфирный р-р **IV**, образующего с эфирным р-ром *м*-нитробензойной к-ты (**V**)N-(*м*-нитробензоил)-формилгидразин с т. пл. 206°. Разложение **II** (буферная соль, выход **IV**): нейтр. буферный р-р NH_4Cl, 49%; **III**, 36%; цитратный р-р (**VI**), 37%; слабо кислый р-р CH_3COOH, 17%; **VI**, 21%; сильно кислый р-р разб. H_2SO_4, 0%; фосфат мочевины, 4%; щел. р-р K_2HPO_4, 44%. При раздельной обработке р-ром **III** эфирной части и суспензии осадка выход соответственно 1 и 53%. При разложении **II** р-ром **III** получено 50% **IV** (эфирная фаза), 20—25% гидразина (водн. фаза) и 4% N_2. 20 *мл* эфирного р-ра **IV** сушат вымораживанием, перегоняют в высоком вакууме при —50°. Получено 0,5 *мл* масла. Р-р **IV**, полученный из 30 ммолей CH_3Li, встряхивают 15 мин. под N_2 с 30 *мл* конц. **III**, отделяют водн. фазу, добавляют к ней C_6H_5CHO и отделяют в горячей воде бензальдазин, т. пл. 93—94° (из сп.), и растворимый в воде N-формил-N′-бензальгидразин, т. пл. 134—135° (из воды). К высушенному р-ру **IV**, полученному из 45 ммолей р-ра CH_3Li и **I** добавляют твердый KOH; р-р мгновенно желтеет. Образовавшийся **I** в токе N_2 перегоняют в ловушку с **V** и выделяют метиловый эфир *м*-нитробензойной к-ты, выход 92%, т. пл. 77—79°. Сообщение II см. Liebigs. Ann. Chem., 1934, **512**, 264.
Л. К.

22488. Изучение диазометана. Сообщение IV. Превращение диазометана с метил-(C^{14})-литием. Мюллер, Рундель (Untersuchungen an Diazomethanen, IV. Mitteil: Umsetzung von Diazomethan mit Methyl-(C^{14})-lithium. Müller Eugen, Rundel Wolfgang), Chem. Ber., 1955, **88**, № 7, 917—920 (нем.)

Взаимодействие CH_3Li с диазометаном (**I**) приводит не к $CH_3CH_2NHNHCH_3$ или $CH_3NHNHCH_3$ (Staudinger H., Helv. chim. acta, 1922, **5**, 75; Gilman H., J. Organ. Chem., 1939, **3**, 99), а исключительно к CH_4 и $(CHN_2)Li$, что подтверждено использованием $C^{14}H_3Li$ (**II**), полученного из $C^{14}H_3J$ (**III**); при этом найдено, что общая активность содержится в CH_4. К 0,5 *г* Li в 35 *мл* абс. эфира при охлаждении жидким N_2 в высоком вакууме перегоняют 3,83 *г* смеси CH_3J и **III**, сосуд закрывают, отключают вакуум, выдерживают при 0°, нагревают (1 час, 100°) и отфильтровывают **II** под током N_2, выход 77%. 14 *мл* р-ра **II** (9,5 ммоля) прибавляют по каплям в N_2 к смеси 20 *мл* эфира, 0,2 *мл* воды, 0,4 *мл* спирта. Пары эфира отделяют от выделяющегося CH_4 вымораживанием при —80°, смесь продувают N_2 (общее кол-во газа 400 *мл* — над конц. р-ром NaCl). $BaCO_3$, образованный при сжигании CH_4, применяют как стандарт активности. Гидролизованную часть CH_3Li определяют титрованием 0,1 н. HCl. К 10,5 ммоля эфирного р-ра **II** прибавляют по каплям эфир. р-р **I**. Выделяющийся газ (CH_4 и N_2, 1 : 1) вымораживают, сжигают в O_2 над Pt при 950°; CO_2 переводят в $BaCO_3$, сравнивают активность со стандартом. Среднее значение активности: для стандартного CH_4 6865 ± 200, для CH_4 из опыта 6660 ± 250 имп/мин.
Л. К.

22489. Изучение диазометана. Сообщение V. Реакции диазометиллития. Мюллер, Лудштек (Untersuchungen an Diazomethanen. V. Mitteil.: Reaktives Verhalten von Diazomethyllithium. Müller Eugen, Lidsteck Dieter), Chem. Ber., 1955, **88**, № 7, 921—933 (нем.)

Действием $(CHN_2)Li$ (**I**) на C_6H_5COBr (**II**) получен 2-фенил-1,3,4-оксдиазол (**III**), строение которого установлено сравнением ИК-спектров **III** и 2,5-дифенил-1,3,4-оксдиазола (**IV**), полученного нагреванием N-формил-N′-бензоилгидразина с P_2O_5. ИК-спектр для **III**: 6,26, 6,50, 6,98, 12,87, 14,15, 14,55μ; для **IV**: 6,31, 6,50, 6,95, 12,82, 14,15, 14,6μ. При избытке **II**, кроме **III**, получают N,N′-дибензоилгидразин (**V**), что объясняется взаимодействием **II** с **III**, который получен также при действии **I** на $C_6H_5COOC_2H_5$ (**VI**). Р-ции сопровождаются отщеплением LiX (X — Br, OC_2H_5) и образованием кольца оксдиазола. При р-циях **I** с бензофеноном (**VII**) и флуореноном (**VIII**) образующееся кольцо оксдиазолина неустойчиво и распадается с образованием соответствующих имидов и LiNCO. При использовании в р-ции с **VII** не только осадка **I**, но и р-ра над ним, получен дифенилметиленгидразид бензиловой к-ты (**IX**), выход 5%, т. пл. 187—188,5° (из этилацетата), строение которого установлено сравнением ИК-спектров **IX** и $C_6H_5C(CH_3)=NNHCOC(C_6H_5)_2OH$ (**X**), полученного из ацетофенона и гидразида бензиловой к-ты. ИК-спектр для **IX** (снят в KBr): 3,17 (плечо 3,10), 6,01, 6,70, 6,79, 8,54, 13,0, 13,25; 14,45μ. Для **X** (снят в KBr) особенно сильно: 6,05, 6,70, 6,78μ. Другие частоты хорошо совпадают. При р-ции **I** с бензонитрилом (**XI**) образуются 3(или 5)-фенил-1,2,4-триазол (**XII**). При использовании в р-ции с **XI** эфир. р-ра над осадком **I** (отдельно от **I**), кроме **XII**, получен 4 (или 5)-фенил-1,2,3-триазол, выход 6,5%, т. пл. 144—145° (из бзл.). Хим. свойства **I** говорят о наличии N — Li-связи. В равновесии диазометан (**XIII**) ⇄ изодиазометан (**XIV**) преобладает форма **XIII**, но **XIV** быстрее реагирует с металлоорганич.

соединениями и имеет бо́льшую кислотность. Обсуждаются электронные механизмы р-ций. Все р-ции с I проводят в атмосфере очень чистого N_2, разгонку производят под высоким вакуумом. Суспензию I, полученную из 68 ммолей эфир. р-ра CH_3Li и избытка сухого CH_2N_2 центрифугируют, сливают эфирный слой, добавляют эфир и прибавляют по каплям при 0° 10,0 *г* II. Смесь переносят в трубку Шленка, запаивают, встряхивают 2 дня, разлагают водн. $NaHCO_3$ (до исчезновения II). Разгонкой эфирной части выделяют III, выход 35%, т. пл. 36—37°. При длительном нагревании трубки (50—60°), помимо III, получают 0,9 *г* V, т. пл. 240—241° (из CH_3COOH). 0,5 *г* III нагревают (1 час, 70°) с 2 *г* II, встряхивают с $NaHCO_3$ и выделяют V, выход 85%. 47 ммолей VI добавляют к осадку I, полученному аналогично из 67 ммолей CH_3Li, нагревают в запаянной трубке (5 час., 50—60°), разлагают водой при 0° и выделяют III, выход 19,6%. 52 ммоля VII в абс. эфире добавляют при —40° к I (из 75 ммолей CH_3Li), обрабатывают аналогично, разлагают водой при —20° и получают смесь VII и имида VII (55,7%), выход имида 49,4%. Из водно-щел. р-ра, содержащего LiNCO, после отделения эфирного слоя, при добавлении хлоргидрата семикарбазида выпадает амид гидразодикарбоновой к-ты, т. пл. 242°. К I (из 68 ммолей CH_3Li) добавляют 33 ммоля VIII в абс. эфире, обрабатывают аналогично, разлагают водой при 0° и получают 8,5 *г* смеси VIII и имида VIII (41,3%), т. пл. имида 123—125° (из петр. эф.). Из 50 ммолей XI в абс. эфире с I (из 68 ммолей CH_3Li), после аналогичной обработки, разложения на холоду KH_2PO_4, получено 2,9 *г* XII, т. пл. 119—120° (из бзл.). Л. К.

22490. 9,10-Динатрий-9,10-дигидроантрацен как промежуточный продукт в синтезе. Рондестведт, Николсон (An evaluation of 9,10-disodio-9,10-dihydroanthracene as a synthetic intermediate. Rondestvedt Christian S., Jr, Nicholson Isadore), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 346—352 (англ.)

Разработан быстрый и удобный метод присоединения Na к антрацену (I) с применением суспензии металлич. Na высокой степени дисперсности в тетрагидрофуране (II). Получен 9,10-динатрий-9,10-дигидроантрацен (III), из которого синтезированы 9,10-дигидроантрацен (IIIa) и *цис*-9,10-дигидроантрацен-9,10-дикарбоновая к-та (IV). Проведены р-ции III с акрилонитрилом (V), C_6H_5COCl (VI), бензальацетофеноном (VII), β-пропиолактоном и др. Найдено, что практич. интерес представляют р-ции III с галоидными алкилами, CO_2 и, возможно, альдегидами и кетонами, с получением алкилированных антраценов. 3,7 *г* Na (0,07 35 *г-атома*) в виде 45%-ной суспензии в толуоле с размерами частиц Na 20 μ, прибавляют к 100 *мл* II, перемешивают 30 мин., прибавляют 0,0368 моля I, 50 *мл* II и перемешивают 2 часа. Полученный р-р III вливают в суспензию сухого льда в 300 *мл* эфира в атмосфере N_2. После перемешивания (48 час.) прибавляют 100 *мл* воды, подщелачивают, промывают водн. слой этилацетатом, (2×25 *мл*) и из объединенных экстрактов получают I, выход 0,88 *г*, т. пл. 208—211°. Охлажд. льдом водн. слой подкисляют и разделяют на колонке с SiO_2, получают I, выход 13,5%, 9-гидроантрацен-10-монокарбоновую к-ту, выход 17%, и IV (*цис*-изомер), выход 69%, т. пл. 282—283°. Хлорацетон добавляют при —30° в течение 5 мин. к суспензии III. Через 6 час. смесь гидролизуют, получают I, выход 7%, и IIIa, выход 38%. К III при 0—5° в течение 1 часа прибавляют V; после гидролиза получают IIIa и следы в-в с т. пл. 263—272° и 220—255° (разл.). Из этой смеси через 24 часа при 20° получают IIIa и в-во с т. пл. 190—230°. В каждом случае образовались только небольшие кол-ва полиакрилонитрилов. VI в II прибавляют к III при 0,5° в течение 1 часа. Через 2 часа смесь выливают в воду. С помощью хроматографии получают I, выход 56%, и в остатке темное масло. VII (1,74 моля) в II прибавляют при 0° к III (из 5,17 *г* I), перемешивают 1 час, добавляют спирт и воду, фильтруют. При постепенном удалении р-рителя получают: а) 4,34 *г* I, т. пл. 202—207,5° и 0,28 *г* в-ва, т. пл. 268° (из водн. диоксана), ИК-спектр 1670 *см*$^{-1}$; б) 3,30 *г* в-ва с т. пл. 156—176°; в) 4,65 *г* (р-ритель удален полностью), т. пл. 165—180° (I и в-во с т. пл. 206—207,5° (из этилацетата+ +водн. CH_3OH)). Дальнейшая идентификация полученных в-в не проводилась. Избыток β-пропиолактона прибавляют к III при 0—5°, через 30 мин. смесь гидролизуют, получают IIIa и в водн. слое следы полигидракриловой к-ты. Охлажд. р-р III (из 7,99 *г* I) прибавляют по каплям при 0° к р-ру окиси этилена в II в течение 50 мин. (2 моля реагента и 1 моль I), перемешивают при 0° 1 час, прибавляют 5 *мл* спирта и избыток насыщ. р-ра NH_4Cl. Р-ритель удаляют в вакууме при 20°. Остаток растирают с небольшим кол-вом холодного эфира и фильтруют. При постепенном удалении эфира получают следующие фракции: 4,86 *г*, т. пл. 113—116,5°, ИК-спектр 3350 *см*$^{-1}$ (OH-группа); 0,68 *г*, т. пл. 112—125°; 0,10 *г*, т. пл. 275—279°; 0,47 *г*, т. пл. 151—156°; 0,39 *г* (вязкий остаток). К охлажд. льдом р-ру III (из 6,07 *г* I) прибавляют по каплям окись пропилена в течение 5 мин., суспензию перемешивают (0°, 30 мин.), гидролизуют водой. Масло кипятят с CH_3OH, получают I, выход 0,52 *г*. Остаток перегоняют на колонке для молекулярной перегонки при 0,04 *мм*, получают (перечислены т-ра блока в °C, выход в *г*, т. пл. в °C): 145—177 (вязкое в-во) —, —; 176—195, 0,69, 122—154; 195—205, 0,54, 169—171,5 (из хлористого этилена); 205—214, 1,84, 115—150. К р-ру III прибавляют эпихлоргидрин при т-ре от —30 до —50° в течение 20 мин., через 1,5—4,5 часа при 25° получают небольшие кол-ва I и при кипячении в течение 30 мин.— темное масло. Р-р 0,131 моля хлористого аллила в II прибавляют к перемешиваемому р-ру III (из 0,0327 моля I) при 0,5° в течение 1 часа. Через 2 часа смесь гидролизуют насыщ. р-ром NH_4Cl. Из органич. слоя получают I, выход 1,59 *г* и выпариванием органич. слоя при 100°/20 *мм* получают масло, выход 6,01 *г*. После хроматографии 3,83 *г* на колонке с Al_2O_3 и вымыванием 10%-ным р-ром C_6H_6 в петр. эфире получают бесцветное масло, выход 3,13 *г*. т. кип. 128°/0,30 *мм*, n_D^{23} 1,5910, что соответствует C_{17} — C_{18}. С этилбромацетатом и этилиодацетатом (VIII) при 0° в течение 1 час. и при 25° в течение 11 час. выделен только I, выход 10—15%. С VIII при добавочном нагревании при 40° в течение 30 мин. с помощью хроматографии получают IIIa. Н. П.

22491. Реактив Гриньяра и ненасыщенные эфиры. V. Порядок расщепления α- и γ-замещенных аллиловых эфиров реактивом Гриньяра. Хилл, Симмонс, Хилл (Grignard reagents and unsaturated ethers. V. Mode of cleavage of α- and γ-substituted allyl ethers by Grignard reagents. Hill Carl M., Simmons Doris E., Hill Mary E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3889—3892 (англ.)

Изучалось влияние структуры реагентов на порядок расщепления аллиловых эфиров (АЭ) типа RCH = = CHCH (R′) OR″ (где R = CH_3 и C_6H_5, R′ = H, *н*- и *трет*-C_4H_9 и $C_6H_5CH_2$, R″ = *н*- и *трет*-C_4H_9 и $C_6H_5CH_2CH_2$) реактивом Гриньяра (РГ) R‴MgBr. Установлено, что при R‴ = Ar или Alk (низший, чем *н*-C_7H_{15}) варьирование R, R′ и R″ не влияет на порядок расщепления, протекающего по 1,2-механизму: RCH =

$= CHCH(R')OR'' \xrightarrow{R'''MgBr} RCH = CHCH(R')R''' + R''OH$, где $R''' = C_2H_5$, *н*-C_6H_{13}, C_6H_5, и $C_6H_5CH_2$. В случае $R''' =$ *н*-C_7H_{15} или *н*-C_8H_{17} изменение R, R' и R'' влияют на порядок расщепления, причем как моно-, так и дизамещ. аллиловые эфиры расщепляются по 1,4-механизму. Для этого случая предположено промежуточное образование квазишестичленного циклич. комплекса с последующим его гидролизом: $RCH{=}CHCH(R')OR'' \xrightarrow[HOH]{R'''MgBr}$ $\longrightarrow [R''O : Mg(Br)R''' - - - CH(R){=}CH - CHR'] \longrightarrow$ $\longrightarrow RCH(R''')CH = CHR' + R''OH$. Исходные АЭ получались описанными ранее способами. Впервые получены конденсацией Na-алкоголятов соответствующих спиртов и галоидных алкилов следующие АЭ: $CH_2{=}CHCH_2O$-$(CH_2)_2C_6H_5$, т. кип. 115—116°/37 *мм*, n_D^{20} 1,5200, d_4^{20} 1,0015; $C_6H_5CH{=}CHCH_2O(CH_2)_2C_6H_5$, т. кип. 121—123°/34 *мм*, 70—74°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,0019; $C_6H_5CH{=}CHCH_2OC_4H_9$, т. кип. 132—134°/13 *мм*, n_D^{20} 1,5510, d_4^{20} 0,9841. Конденсацией альдегида с подходящим РГ с последующей конденсацией Na-алкоголята получающегося вторичного спирта с соответствующим галоидным алкилом синтезированы новые АЭ: $CH_3CH{=}CHCH(C_4H_9)OC_4H_9$, т. кип. 179—181°/749 *мм*, n_D^{20} 1,4328, d_4^{22} 0,8210; $CH_3CH{=}CHCH$ (*трет*-C_4H_9)O-*трет*-C_4H_9, т. кип. 164—165°/752 *мм*, n_D^{20} 1,4671, d_4^{20} 0,8960. Структуры полученных АЭ подтверждались озонированием. Следующие АЭ типа $RCH{=}CHCH_2OR'$ и РГ типа $R'''MgBr$ дали: (перечисляются R, R', R''', алкен и его выход, спирт и его выход) H, $C_6H_5(CH_2)_2$, *н*-C_6H_{13}, нонен, 22%; $C_6H_5CH_2CH_2OH$, 94%; C_6H_5, $C_6H_5CH_2CH_2$, *н*-C_6H_{13}, 1-фенилнонен-1, 15%, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, 23%; C_6H_5, $C_6H_5(CH_2)_2$, C_6H_5, 1,3-дифенилпропен, 17%, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, 98%; C_6H_5, C_6H_5 — $(CH_2)_2$, $C_6H_5CH_2$, 1,4-дифенилбутен-1, 47%, C_6H_5-$(CH_2)_2OH$, 83%; C_6H_5, *н*-C_4H_9, $C_6H_5CH_2$, 1,4-дифенилбутен-1, 41%, *н*-C_4H_9OH, 25%; C_6H_5, *н*-C_4H_9, *н*-C_8H_{17}, 3-фенилундецен-1, 24%, *н*-C_4H_9OH, 88%; АЭ типа $RCH{=}CHCHR'OR''$ и РГ типа $R'''MgBr$ дали (приведены R, R', R'', R''', выход алкена, выход спирта): CH_3, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, C_2H_5, 4-этилоктен-2, 83%; *н*-C_4H_9OH, 23%; CH_3, *н*-C_4H_9; *н*-C_4H_9; C_6H_5, 4-фенилоктен-2, 68%, *н*-C_4H_9OH, 35%; CH_3, *трет*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, *н*-C_8H_{17}, 2,2,5-триметилтридецен-3, 63%, *трет*-C_4H_9OH, 88%; CH_3, *трет*-C_4H_9; *трет*-C_4H_9, C_6H_5, 5,5-диметил-4-фенилгексен-2, 30%, *трет*-C_4H_9OH, 30%; C_6H_5; $C_6H_5CH_2$, *н*-C_4H_9, *н*-C_8H_{17}, 1,4-дифенилдодецен-2, 59%; *н*-C_4H_9OH, 63%. Строение полученных олефинов подтверждалось озонированием. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 3940.

А. Б.

22492. Реакции галоидметаллалкоголятов. III. Регулирование магнийорганических реакций. Лапкин И. И., Лапкина О. М., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 947—950

Показано, что прибавление сложных эфиров к галоидмагнийкарбинолятам диарилкарбинолов $Ar_2CHOMgX$, образующимся в результате магнийорганич. р-ций, дает возможность регулировать эти р-ции. В зависимости от характера добавляемого третьего компонента образуются: Ar_2CHX, $Ar_2CHCHAr_2$ или $Ar_2CHOCHAr_2$. При действии 29,2 *г* диэтилового эфира щавелевой к-ты (I) на $(C_6H_5)_2CHOMgBr$ (II) (из 21,2 *г* C_6H_5CHO (III)) получают (нагревание 3 часа) бензгидрилбромид (IV), выход 76%, т. кип. 133—135°/3 *мм*, т. пл. 36—37° (из петр. эф.). Механизм образования IV авторы изображают следующей схемой: II + I → IV + $(COO)_2Mg$ + $+ C_2H_5OC_2H_5$. Если в вышеописанном опыте после прибавления I и нагревания добавить к смеси Mg, то в результате р-ции типа Вюрца образуется тетрафенилэтан (V), выход 36%, т. пл. 210° (из толуола), выход V 50%, если р-р IV прибавлять к Mg. Действуя на то же кол-во II диэтиловым эфиром янтарной к-ты или $(C_2H_5O)_2SO_2$ или лучше 9 *г* безводн. щавелевой к-ты получают дибензгидриловый эфир, выход 40%, т. кип. 190—230°/3 *мм*, т. пл. 106—107° (из петр. эф.). Авторы полагают, что и в этом случае медленно образуется IV и реагирует с избытком II. Получены также: взаимодействием III, *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (*о*-VI) и I — *о*-$CH_3C_6H_4$-$CHBrC_6H_5$, выход 60%, т. кип. 136—138°/3 *мм*; из III, *п*-VI и I — *п*-$CH_3C_6H_4CHBrC_6H_5$, выход 55%, т. кип. 135—137°/3 *мм*; из $HCOOC_2H_5$ (VII), *о*-VI и I — (*о*-$CH_3C_6H_4)_2CHBr$, выход 45%, т. пл. 66°; из VII, α-$C_{10}H_7MgBr$ и VII (в качестве третьего компонента)— (α-$C_{10}H_7)_2CHBr$, выход 52%, т. пл. 181—182°. Найдено, что диалкиларилкарбиноляты $R_2ArCOMgX$ под действием VII или I превращаются в непредельные углеводороды. Так, при взаимодействии CH_3COCH_3, C_6H_5MgBr и VII образуется $CH_2{=}C(C_6H_5)CH_3$, выход 70%, т. кип. 158—161°/752 *мм*; из $C_6H_5COOC_2H_5$, C_2H_5MgBr и VII или I образуется $CH_3CH{=}C(C_6H_5)C_2H_5$, выход 75%, т. кип. 196—198°/751 *мм*. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 9747.

Н. В.

22493. Алкильные и арильные соединения переходных металлов. Коттон (Alkyls and aryls of transition. metals. Cotton Albert F.), Chem. Revs, 1955, 55, № 3, 551—594 (англ.)

Подробный обзор методов получения и свойств алкильных и арильных соединений переходных металлов, включая лантаниды и Pt (исключая I и II группы), и р-ций димеризации радикалов в присутствии галогенидов металлов. Библ. 168 назв.

Г. Д.

22494. Получение эфиров алкил- и арилборных кислот. Бриндли, Джеррард, Лапперт (The preparation of esters of alkyl- and aryl-boronic acids. Brindley P. B., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2956—2958 (англ.)

Синтезирован *н*-$C_4H_9B(OC_4H_9$-*н*$)_2$ (I) из *н*-C_4H_9Li (II) и $B(OC_4H_9$-*н*$)_3$ (III); использование *н*-C_4H_9MgBr вместо II снижает выход I до 42%. Получить аналогично *н*-$C_8H_{17}B(OC_4H_9$-*н*$)_2$ не удалось, выделен только $(C_8H_{17})_2BOC_4H_9$ (IV). Этим методом эфиры арилборных к-т из-за легкой гидролизуемости синтезировать не удалось, они получены этерификацией фенилборной к-ты (V) различными спиртами азеотропным методом. I получен добавлением по каплям (энергичное перемешивание) 1 моля II к 1 молю III в эфире при 60° (дана схема прибора), смесь разложена водой, I выделен из эфирного слоя, выход 60%, т. кип. 108,5°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4169, d_4^{20} 0,8300. IV получен аналогично из *н*-$C_8H_{17}Li$ (VI) в 725 *мл* абс. эфира и 85 *г* III в 600 *мл* эфира, выход 60 *г*, т. кип. 84°/0,005 *мм*, n_D^{20} 1,4312, d_4^{20} 0,8036; при замене VI на *н*-$C_8H_{17}MgBr$ выделено 33 *г* IV и 10 *г* $C_8H_{17}B(OC_8H_{17})_2$, т. кип. 125—132°/0,005 *мм*, n_D^{20} 1,4409, d_4^{20} 0,842. Этерификацией 1 моля V или ангидрида при нагревании с 3,5 моля соответствующего спирта азеотропным методом получены следующие эфиры $C_6H_5B(OR)_2$ (даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): C_2H_5, 73, 50/0,4, 1,4785, 0,9540; *н*-C_4H_9, 83, 94/0,3, 1,4751, 0,9245; *изо*-C_4H_9, 96, 55/0,2, 1,4711, 0,9163; *втор*-C_4H_9, 93, 49/0,2, 1,4658, 0,9073; $CH(CH_3)C_6H_{13}$, 92, 119/0,01, 1,4666, 0,8847; $C(CH_3)_2CH_3$, 80, 74/0,2, 1,4678, 0,9003; CCl_3CH_2, 96, 118/0,01, 1,5333, —. Диэтиловый эфир V синтезирован из 1 моля V, 6 молей спирта и 8 молей C_6H_6 азеотропным методом. $C_6H_5B[OC(CH_3)_3]_2$ (VII) получен при добавлении по

каплям (0,4 часа) 1 моля $C_6H_5BCl_2$ в 20 *мл* $CHCl_3$ к 2 молям $(CH_3)_3COH$, 2 молям пиридина и 100 *мл* $CHCl_3$ при — 70°, смесь оставлена на 36 час. при 20°, р-ритель отогнан в вакууме, добавлен *н*-пентан и хлористоводородная соль пиридина (7,2 *г*, 70%) отфильтрована, фильтрат содержит 80% **VII**, выход чистого **VII** 69%, т. кип. 42°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,4635, d_4^{20} 0,9053. Р. Г.

22495. Взаимодействие тетраэтилолова с органическими кислотами. **Сасин, Сасин** (Reactions of tetraethyltin with organic acids. **Sasin Richard, Sasin George S.**), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 770—773 (англ.)

Исследовано отщепление C_2H_5-групп от $(C_2H_5)_4Sn$ (**I**) с помощью органич. к-т с $K_{дисс}$ 10^{-1} — 10^{-10}. Показано, что одна C_2H_5-группа отщепляется при нагревании **I** с эквимолекулярными кол-вами монохлор-, дихлор- или трифто уксусной к-ты (кипячение 30 мин.), что приводит к образованию соответственно $(C_2H_5)_3SnOOCCH_2Cl$, выход 55%, т. кип. 118—119°/1 *мм*, т. пл. 111—112° (из петр. эф., как и все остальные кристаллич. продукты); $(C_2H_5)_3SnOOCCHCl_2$, 60%, 121—123°/1 *мм*, 132—133° и $(C_2H_5)_3SnOOCCF_3$, 59%, 218°/760 *мм*, 122—123°. Низшие карбоновые к-ты, не содержащие галоидов, реагируют с **I** в ничтожной степени. C_6H_5COOH при взаимодействии с **I** (кипячение 3 часа) дает $(C_2H_5)_3SnOOCC_6H_5$, 18%, 133—134°/1 *мм*, 80°. Найдено, что взаимодействие эквимолекулярных кол-в **I** и C_6H_5SH, $C_6H_5 — CH_2SH$, *о*- и *п*-$CH_3C_6H_4SH$ и β-$C_{10}H_7SH$ (кипячение 1,5 часа) ведет к образованию $(C_2H_5)_3SnSC_6H_5$, 8%, 138—140°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5828, d_4^{20} 1,3163; $(C_2H_5)_3SnSCH_2C_6H_5$, 39%, 138—140°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5675; $(C_2H_5)_3SnSC_6H_4CH_3$-*о*, 30%, 132—136°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5720, $(C_2H_5)_3SnSC_6H_4CH_3$-*п*, 40%, 129—132°/1 *мм*; $(C_2H_5)_3SnSC_{10}H_7$-β, 40%, 189—190°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5308, d_4^{20} 1,3231. Под действием алифатич. меркаптанов *н*-$C_6H_{13}SH$ и *н*-$C_7H_{15}SH$ (кипячение 5 час.) **I** образует $(C_2H_5)_3SnSC_6H_{13}$-*н*, 8%, 126—127°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5032, d_4^{20} 1,1668 и $(C_2H_5)_3SnSC_7H_{15}$-*н*, 19%, 134—135°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5006, d_4^{20} 1,1473. Найдено, что при взаимодействии **I** с C_6H_5OH и *п*-$CH_3C_6H_4OH$ (кипячение 6 час.) образуются соответственно $(C_2H_5)_3SnOC_6H_5$, 8%, 115°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5415 и $(C_2H_5)_3SnOC_6H_4CH_3$-*п*, 8%, 124—126°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5360. Сделан вывод, что **I** легче всего реагирует с галоидзамещ. к-тами, труднее всего — с фенолами. Арилмеркаптаны реагируют легче, чем алкилмеркаптаны. **I** синтезируют из 0,95 моля $SnCl_4$ в 500 *мл* C_6H_6 и 2,75 *л* 1,7 *М* р-ра C_2H_5MgBr (~12 час., 15—20°), выход 52 *г*, т. кип. 181—182°. Н. В.

22496. Третичные алкоксиды тория. **Бредли, Саад, Уордло** (Tertiary alkoxides of thorium. **Bradley D. C., Saad M. A., Wardlaw W.**), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3488—3490 (англ.)

По описанной ранее методике (J. Chem. Soc., 1952, 2027, 4204) из $Th[OCH(CH_3)_2]_4$ получены $Th(OR)_4$ (в скобках даны т. кип. в °С/*мм*), R=$C(CH_3)_3$ (160/0,1), $C(CH_3)_2C_2H_5$ (208/0,3), $C(CH_3)(C_2H_5)_2$ (148/0,1), $C(C_2H_5)_3$ (148/0,05), $C(CH_3)_2C_3H_7$ (разл. >120/0,1), $C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ (разл. >120/0,1), $C(CH_3)(C_2H_5)$-C_3H_7 (153/0,1), $C(CH_3)(C_2H_5)CH(CH_3)_2$ (139/0,05). Эбуллиоскопически в бензольном р-ре определены мол. веса и т-ры кипения при уменьшенном давлении. Найдено, что отношение кажущегося мол. веса к формульному весу превышает единицу и уменьшается при усложнении молекулы спирта. В. Ф.

22497. Получение полимеризующихся силанов, содержащих органометаллические заместители в боковой цепи. **Сейферт, Рохов** (The preparation of polymerizable silanes containing organometallic substituents in the side-chains. **Seyferth Dietmar, Rochow Eugene G.**), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 250—256 (англ.)

Для изучения влияния органометаллич. заместителей **IV** группы в боковой цепи полисилоксанов на свойства полимеров, были синтезированы различные дифункциональные силаны, содержащие такие группы, а также некоторые новые метилсиланы с органосиликоновыми и органич. заместителями. Для синтеза применялись два основных метода: р-ция Гриньяра (А) $R_3MCH_2MgX + CH_3SiY_3 \rightarrow R_3MCH_2(CH_3)SiY_2 + MgXY$, где M представляет элемент **IV** группы (Si, Ge, Sn или C) и Y представляет гидролизующуюся группу (Cl, OCH_3, или OC_2H_5), и (Б) присоединение дихлоралкилсиланов к триметилвинилсилану $(CH_3)_3SiCH = CH_2 + HSiRCl_2 \rightarrow (CH_3)_3SiC_2H_4SiRCl_2$. Применение метилметоксисиланов в р-ции Гриньяра давало большие выходы по сравнению с метилхлорсиланами и метилэтоксисиланами (даются сравнительные выходы). Синтезированы следующие соединения (приведены т. кип. в °С/*мм*, n_D^{25}; d_4^{25}): $(CH_3)_3SiCH_2(CH_3)SiCl_2$ (**I**), 59—60/18,5, 1,4390, 0,992; $(CH_3)_3SiCH_2(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$ (**II**), 68—69/12,5, 1,4096, 0,851; $(CH_3)_3SiCH_2(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**III**), 61—63/20, 1,4111, 0,869; $(CH_3)_3SiCH_2(CH_3)_2SiOCH_3$ (**IV**), 148—152/768, 1,4120, 0,813; $(C_2H_5)_2HSiCH_2(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**V**), 80—82/16, 1,4242, 0,887; $(CH_3)_3SiC_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**VI**), 71—76,5/18, 1,4169, 0,864; $(CH_3)_3GeCH_2(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**VII**), 65—68/18, 1,4241; 1,056; $(CH_3)_3SnCH_2(CH_3)SiCl_2$ (**VIII**), 58—59/3,8—4,0, 1,4824, 1,415; $(CH_3)_3SnCH_2(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**IX**), 77,5—81/18, 1,4523, 1,248; $(CH_3)_3CCH_2(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**X**), 66—70/33, 1,4030, 0,858; $(C_6H_5)_2AsC_6H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**XI**), 180—200/0,45, 1,6111, 1,243; $(CH_3)_3SiC_2H_4SiCl_3$ (**XII**), 81—83/25, —, —; $(CH_3)_3SiC_2H_4Si(OCH_3)_3$ (**XIII**), 84—89/20, 1,4157, 0,917; $(CH_3)_3SiC_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$ (**XIV**), 74—77/18, —, —. **I** получали по методу А из 0,3 моля $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (**XV**) и 0,64 моля CH_3SiCl_3 (**XVI**), выход 33%. **II** получали из 0,65 моля **XV** и 1,3 моля $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (**XVII**), выход 36,6%, **III** — из 0,65 моля **XV** и 1,74 моля $CH_3Si(OCH_3)_3$ (**XVIII**), выход 85,5%. **IV** — из 0,326 моля **XV** 0,88 моля $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ (**XIX**), выход 62%, **V** — из 0,11 моля $(C_2H_5)_2HSiCH_2Cl$ (**XX**) и 0,25 моля **XVIII**, выход 77,2%, **VI** — из 0,2 моля CH_3Br (**XXI**) и 0,186 моля **XIII**, выход 82%. **VII** — из 0,297 моля $(CH_3)_3GeCH_2Cl$ (**XXII**) и 0,80 моля **XVIII**, выход 75,6%, **VIII** — из 0,152 моля $(CH_3)_3SnCH_2Cl$ (**XXIII**) и 0,3 моля **XVI**, выход 50%, **IX** — из 0,35 моля **XXIII** и 0,7 моля **XVIII**, выход 74,3%. **X** — из 0,415 моля $(CH_3)_3CCH_2Br$ (**XXIV**) и 0,9 моля **XVIII**, выход 69%, **XI** — из 0,062 моля $(C_6H_5)_2AsC_6H_4Br$ - *п* и 0,147 моля **XVIII**, выход 59,7%. **XII** получали по методу (Б) присоединением $SiHCl_3$ (**XXV**) к $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ (**XXVI**). **XIII** получали метоксированием **XII** по описанному выше способу. **XIV** получали присоединением CH_3SiHCl_2 (**XXVII**) к **XXVI**. В качестве примеров дается описание методики получения некоторых из перечисленных соединений. **XX**, **XXII** и **XXIII** были синтезированы с помощью CH_2N_2. **XV** был получен фотохимическим хлорированием $(CH_3)_4Si$ с помощью PCl_5. **XXIV** получали действием PBr_3 на $(CH_3)_3CCH_2OH$ в присутствии избытка хинолина. 2 моля CH_3ONa в 250 *мл* безводн. эфира охлаждали до 0° и при перемешивании добавляли по каплям 1 моль $(CH_3)_2SiCl_2$, нагревали 2 часа, фильтровали в атмосфере N_2 и разгоняли, выход **XIX** 83%, т. кип. 81—82°/760 *мм*. Аналогично получен **XVIII**, выход 80—92%. Реактив Гриньяра (из 0,65 моля **XV** и 0,82 *г-атома* Mg в 500 *мл* эфира,

выход 92%) прибавляли по каплям к р-ру 1,74 моля **XVIII** в 250 *мл* эфира при перемешивании и пропускании слабого тока N_2. Смесь нагревали 15 час., охлаждали, соли Mg отфильтровывали, и продукт разгоняли, выход **III** 85,5%. 0,5 моля **XXVI**, 1,5 моля **XXV** и 0,04 моля перекиси бензоила кипятили 148 час., в системе поддерживали давл. ~ 139,7 *мм* рт. ст., фракционированием было выделено 83,1 *г* **XII** (выход 70,8%). **XIII** получено метоксированием **XII**, выход 79,5%. 0,36 моля **XXVI**, 1 моль **XXVII** и 7,5 *г* перекиси бензоила кипятили в течение 9 дней, выход **XIV** 73,7%. Л. П.

22498. Аналоги нуклеотидов. I. Теофиллинилалкилфосфиновые кислоты и родственные соединения. Парикх, Бергер (Analogs of nucleotides. I. Theophyllinylalkylphosphonic acids and related compounds. Parikh Jekishan R., Burger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2386—2388 (англ.)

В поисках путей синтеза пуриноглюкозидоалкилфосфиновых к-т получены ω-(7-теофилинил)-алкилфосфиновые к-ты $Th(CH_2)_n P(O)(OH)_2$ (**I**) ($n = 3, 4, 5$) и ω-замещ. ω′-(7-теофилинил)-алканы $Th(CH_2)_nR$ (**II**). **I** получают двумя способами: а) из $J(CH_2)_3P(O)(OH)_2$ (**III**) и Ag-соли теофилина (**IV**); б) по схеме: **IV** + $J(CH_2)_nCl$ (**V**) → **II** (R = Cl) → **II** (R = J) → $Th(CH_2)_nP(O)(OC_2H_5)_2$ (**VI**) → **I**.

Th = OC—N(CH₃)—C(—N=CH—N—)=C—CO—N(CH₃)— [структурная формула теофиллинильного остатка]

Для **I** перечисляются *n*, выход в % (до перекристаллизации), т. пл. в °C (испр.): 3, —, 187—188 (с двумя молекулами воды, из абс. сп.); 4, 75, 210—211 (из 95%-ного сп.); 5,51, 222,5—224,5 (из абс. сп.); для **VI**: 4,88, 118,5—119,5 (из изооктана). Для **II** перечисляются R, *n*, выход в % (до перекристаллизации), т. пл. в °C (испр.): Cl, 4, 77, 92—92,5 (из лигр.); J, 4, 90, 105—105,5 (из абс. сп.): 7-теофилинил (**VII**), 4, 52, 294—295 (из циклогексанона); Cl, 5, 61, 79,5—80 (из лигр.); **I**, 5, 77, 81,5—82 (из бзл.); **VII**, 5, —, 232,5—233 (из 95%-ного сп.); $OCOCH_3$, 4, 91, 87,5—88,5 (из бзл.-изооктана); $OCOCH_3$, 5, 87, 66—67 (из бзл.); OH, 4, 85, 117—118 (из бзл.); OH, 5, 94, 121—122 (из бзл.); $SC(=NH)NH_2 \cdot HJ$, 4, 81, 218—219 (из 95%-ного сп.); $SC(=NH)NH_2 \cdot HJ$, 5, 98, 216—217 (из абс. сп.), SH, 4, 97, 167—168 (из 50%-ного сп.); SH, 5, 96; 129,5—130,5 (из 50%-ного сп.); **II** ($R=OCOCH_3$, $n = 4,5$) не активны в качестве мочегонного средства при испытании орально на крысах. **I** ($n = 4$), **VI** ($n = 4$), **II** (перечисляются R и *n*: Cl,4; **VII**, 4; Cl, 5) оказались не активными против саркомы 180 при внутрибрюшинном действии на мышах. **III** получают из $Br(CH_2)_3$-$P(O)(OH)_2$ и NaJ (кипячение 24 часа в ацетоне), выход 48%, т. пл. 182—183° (из ацетона-воды). Из **III** действием CH_2N_2 получают 0,01 моля диметилового эфира **III** (в виде масла), который добавляют к суспензии 0,01 моля **IV** в 100 *мл* $(CH_3)_2NCHO$ (140°, 6 час.). Неочищ. диметиловый эфир **I** ($n = 3$) гидролизуют конц. HCl (к-той) (кипячение 3 часа). К суспензии 0,096 моля **IV** в 500 *мл* сухого ксилола добавляют 0,28 моля **V** ($n = 4$), и смесь кипятят при размешивании 24 часа и фильтруют горячей. При охлажд. отделяют **II** (R = **VII**, $n = 4$) и из р-ра выделяют **II** (R=Cl, $n = 4$), который (0,05 моля) с 0,1 моля NaJ в 25 *мл* сухого ацетона с 1 *г* CuJ при кипячении 24 часа дает **II** (R = J, $n = 4$). 0,035 моля **II** (R = J, $n = 4$) с 0,1 моля $(C_2H_5O)_3P$ нагревают при 160—170° 5 час. При охлажд. в-во высаживают петр. эфиром. **VI** ($n = 4$) растворим в воде, спирте и ацетоне и умеренно в эфире, диоксане и бензоле. **I** ($n = 4$) получают гидролизом **VI** ($n = 4$) (кипячение с конц. HCl (к-той) 3 часа). **II** (R = **VII**, $n = 4$) получают из 0,1 моля **V** ($n = 4$), 0,1 моля сухого теофилина и C_4H_9ONa (из 0,1 *г-атома* Na в 300 *мл* бутанола), кипячение 19 час. Аналогично получают другие **I** и **II**. Из **II** (R = J) и CH_3COOAg получают **II** ($R = OCOCH_3$), гидролизом которого (кипячение 2 часа со спирт. щелочью) получают **II** (R = OH). Из **II** (R = J) и тиомочевины получают **II** ($R = SC(=NH)NH_2 \cdot HJ$), из которых с р-ром NH_4OH получают **II** (R = SH). Из 5-хлорпентанола с KJ в ацетоне с CuJ получают 5-иодпентанол (**VIII**); фенилуретан, т. пл. 61,5—62,5° (из петр. эф.), 1-нафтилуретан, т. пл. 84,5—85° (из петр. эф.). Из 0,02 моля **IV** и 0,022 моля **VIII** (130—135°, 4 часа) получают **II** (R = OH, $n = 5$) и **II** (R = **VII**, $n = 5$). Из 8,2 ммоля Ag-соли аденина и 8,2 ммоля $Cl(CH_2)_5J$ в 100 *мл* сухого ксилола получают 1,5 *г* 1,5-*бис*-(9-аденил)-пентана (в виде масла); пикрат, т. пл. 189,5—190,5° (из 95%-ного сп.). В. Г.

22499. Диамид метилфосфоновой кислоты. Рец (Methylphosphonic diamide. Rätz Rudi), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4170—4171 (англ.)

$CH_3P(O)(NH_2)_2$ (**I**) получен р-цией $CH_3P(O)Cl_2$ (**II**) с NH_3 в р-ре $CHCl_3$. Разработана методика выделения **I** и изучены некоторые его свойства. 800 *мл* абс. $CHCl_3$ насыщают при —10° сухим NH_3, приливают за 2 часа при —10—0° 38 *г* свежеперегнанного **II** (т. кип. 63°/14 *мм*), в процессе р-ции продолжают пропускать NH_3, образуется 48 *г* осадка, состоящего из **I** и NH_4Cl. Тонко растертый продукт р-ции, высушенный над P_2O_5, суспендируют в смеси 200 *г* абс. $CHCl_3$ с 50 *г* диэтиламина и осторожно нагревают до растворения. Горячий р-р фильтруют, фильтрат охлаждают до —15° и выделяют **I**, выход 73,5%. Перекристаллизовывают из спирта, содержащего 3% эфира, т. пл. 128—129°. **I** образует характерные осадки с ионами Ag, Cu, Hg, Pb. На воздухе легко гидролизуется. Л. К.

22500. Регуляторы роста растений. I. 1- и 2-нафтилметиларсоновые кислоты. Лавессон (Plant growth regulators. I. 1- and 2-naphthylmethylarsonic acids. Lawesson Sven-Olov), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 1017 (англ.)

Полученные 1-нафтилметиларсоновая (**I**) и 2-нафтилметиларсоновая к-ты (**II**) оказались эффективными замедлителями роста растений. **I** получена по описанному методу (Quick, Adams, J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, 805) из 1-нафтилметилхлорида, т. пл. 142—144° (разл.). **II** получена аналогично из 2-нафтилметилбромида, т. пл. 159—161° (разл.). Р. Г.

22501. Реакция между теллуром и дихлордифторметаном. Эйнсли, Уотсон (The reaction between tellurium and dichlorodifluormethane. Aynsley E. E., Watson R. H.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 576—577 (англ.)

При получении $TeCl_2$ по р-ции CCl_2F_2 с расплавленным Te (см. РЖХим, 1955, 18530) в газовых продуктах при 500° обнаружены $CClF_2CClF_2$(61,2%), C_2F_4(16,4%) и $C_3F_6Cl_2$(22,4%), а также незначительные кол-ва скверно пахнущих соединений Te. Предложена радикальная схема р-ции с участием $CF_2Cl\cdot$ и $\cdot CF_2$. А. Р.

22502. Синтез и свойства фторированных полифенилов. Хелман, Билбо, Паммер (Synthesis and properties of fluorinated polyphenyls. Hellmann M., Bilbo A. J., Pummer W. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3650—3651 (англ.)

С целью повышения устойчивости полимеров полифенилов в отношении воздействия т-р и окисления синтезированы низкомолекулярные полимеры перфторполифенила общей ф-лы $(C_6F_4)_n X_2$ (**I**), где X=Br (**Ia**) или J (**Iб**), а n=4—10. Синтез осуществлен следующим образом: 1,2,4,5-тетрафторбензол (**II**) (Finger G. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 145) бромированием в 65%-ном олеуме по известной методике (РЖХим,

1954, 30605) или иодированием в тех же условиях превращают в 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензол (**IIIа**) или соответственно 1,4-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензол (**IIIб**). По видоизмененной р-ции Ульмана **IIIа** (или **б**) нагревают с активированным Cu-порошком при 200—250° и получают соответствующие **I**, которые разделены на 2 фракции: растворимую в C_6H_6 с n=4—5 и мол. в. 750—1000 (т. пл. **Iа** 247—260°) и нерастворимую с n = 8—10 и мол. в. 1300—1700 (**Iб** не плавится при 500° в запаянной трубке, но при этом частично разлагается, выделяя пары иода, а практически не изменяется). Структуру **I** доказывают как определением мол. веса и по анализам на Br и J, так и масс-спектрографич. измерениями, осуществленными при постепенном повышении т-ры от 189 до 431° и показавшими наличие **I**, где n=3—11. 13 *г* иода и 15 *мл* 65%-ной дымящей H_2SO_4 перемешивают 30 мин. при 20°, добавляют 5 *г* **II** (10 мин.), нагревают 3 часа при 55—60°, охлаждают и выливают на лед. После промывания р-ром $NaHSO_3$ получают **IIIб**, выход 81%, т. пл. 109—111° (из водн. CH_3OH); **IIIа**, выход 78%, т. пл. 76—77°. Равные кол-ва **IIIа** и активированного Cu-порошка осторожно смешивают и запаивают в трубку в атмосфере гелия. После нагревания (200°, 80 час.) содержимое экстрагируют C_6H_6, экстракт выливают в спирт и выделяют **Iа** (n=4—5) (белое в-во). Нерастворимый остаток обрабатывают неоднократно теплой HNO_3 и конц. NH_4OH для удаления Cu и $CuBr_2$ и получают **Iа** (n=8) в виде светлокоричневого порошка, не плавящегося при 360°. При нагревании и помешивании смеси Cu-порошка и двойного по весу кол-ва **IIIб** в открытой трубке до 200° т-ра самопроизвольно повышается до 290°, и продукт затвердевает. После дополнительного нагревания (250°, 30 мин.) его размельчают и кипятят в C_6H_6. При обработке CH_3OH выделяется незначительное кол-во растворимого **Iб**. Оставшийся продукт кипятят с пиридином, образующим растворимые компоненты с Cu-солями, обрабатывают разб. HNO_3 и NH_3, промывают CH_3OH и эфиром и получают **Iб** ($n\cong10$) в виде серого порошка, не плавящегося при нагревании до 500° в запаянной трубке. Л. П.

22503. Катализируемое свободными радикалами присоединение спиртов и альдегидов к перфторолефинам. Л а - З е р т, К о ш а р (The free-radical catalyzed addition of alcohols and aldehydes to perfluoroölefins. L a Z e r t e J. D., K o s h a r R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 910—914 (англ.)

Установлено, что перфторолефины типа $R_fCF=CF_2$ (**I**) способны присоединять спирты и альдегиды под каталитич. воздействием свободных радикалов. Продуктом присоединения к **I** спирта RCH_2OH является спирт типа $R_fCFHCF_2-CH(R)OH$ (**II**), альдегида — кетон $R_fCFHCF_2C(O)R$ (**III**) согласно схеме: $RCHO+R'\cdot$ $\cdot$(из перекиси)$\rightarrow R'H+R\dot{C}O$; $R\dot{C}O+I\rightarrow R_f\dot{C}FCF_2CRO \xrightarrow{RCHO} III+R\dot{C}O$. Ни теломеризации, ни изомеризации не наблюдалось. На присоединение спиртов к перфторолефинам оказывает влияние мол. вес и строение применяемых спиртов. Процентное превращение резко уменьшается при переходе от CH_3OH (89%) и C_2H_5OH (70%) к *изо*-C_3H_7OH, *втор*-C_4H_9OH и *н*-C_3H_7OH (40—20%) и особенно низко (<5%) в случае *н*-, *изо*- и *трет*-C_4H_9OH; в случае циклогексанола, 2-хлорэтанола, этиленгликоля, фенола и других спиртов р-ция вообще не идет. Найдено, что скорость р-ции присоединения CH_3OH к $CF_3CF=CF_2$ (**IV**) и выход аддукта зависят от молярного отношения взятых в р-цию реагентов, от чистоты используемого CH_3OH, а также от т-ры р-ции (приведены кривые этих зависимостей). Увеличение молярного отношения спирта к олефину от 1 : 2 и 1 : 1 до 3 : 1 или даже 5 : 1 повышает процент конверсии олефина от 50% до 70—75%. При применении технич. CH_3OH скорость р-ции в 3—3,5 раза выше, чем в случае использования х. ч. спирта. Оптимальная т-ра р-ции присоединения CH_3OH к **IV** 115—120°. В качестве катализатора была использована перекись бензоила (**V**) в кол-ве 0,5—1,0% от веса реагентов. 1,1,3-Тригидроперфторспирты $R_fCFHCF_2CH_2OH$ стабильны в присутствии 0,5 н. HCl при 100°, но разлагаются, в противоположность 1,1-дигидроспиртам R_fCH_2OH, 0,2 н. NaOH (100°). Равным образом кетон $C_2F_5CFHCF_2COCH_3$ (**VI**) в кислой среде (5%-ная H_2SO_4, 80—90°) оказался устойчивым, но претерпевал разложение под воздействием 5%-ной NaOH или 10%-ного $(C_2H_5)_3N$ при 80—90°. Для доказательства строения большинства соединений были использованы хим. р-ции, а также данные ИК-спектров. **I** были приготовлены пиролизом солей соответствующих перфторкарбоновых к-т. Р-ции присоединения проводили в зависимости от т-ры кипения используемого **I** и общего кол-ва реагентов, либо в запаянных ампулах, либо в автоклаве. В автоклав к смеси 2,05 моля технич. CH_3OH и 1,5 *г* **V** прибавили при охлаждении жидким воздухом 0,37 моля **IV**. После 3-часового перемешивания (110—120°) отделили непрореагировавший **IV** (15 *г*), остаток **V** разложили $FeSO_4$ или $NaHSO_3$ и фракционированием выделили **II**, где $R_f=CF_3$, R = H (**IIа**) процент превращения олефина 70—75, выход 90%, т. кип. 114,5°/740 *мм*, n_D^{25} 1,3115, ИК-спектр C — OH 2,9 μ. 0,04 моля перфторнонена-1, 0,05 моля очищ. CH_3OH и 0,2 *г* **V** в ампуле (15 час. перемешивания, 80—90°), дали **II** ($R_f=C_7F_{15}$, R = H), процент конверсии олефина 33, выход 90%, т. кип. 201—202°/740 *мм*, т. пл. 80—81°. Аналогичным образом были получены следующие **II** (перечисляются R_f, R, процент конверсии перфторолефина, выход в %, т. кип. в °C/735—740 *мм*, т. пл. в °C, n_D^{25}): (**IIб**) C_2F_5, H, 72, 76, 124, —, 1,3083; (**IIв**) C_3F_7, H, 89, 85, 138, —, 1,3093; C_5F_{11}, H, 50, 90, 170, 38—39, —, (**IIг**) C_2F_5, CH_3, 38, 66, 130, —, 1,3202; (**IIд**) C_3F_7, CH_3, 70, 60, 145, —, 1,3183; (**IIе**) C_3F_7, $(CH_3)_2$ один CH_3 вместо H гидроксильного C, 40, 55, 152, —, 1,3291. Кроме того, при взаимодействии CH_3OH с перфторбутеном-2 (**VII**) получен $CF_3CFHCF(CH_2OH)CF_3$, 95, 70, 118, —, 1,3118. Подобным способом по р-ции 0,59 моля ацетальдегида с 0,54 моля **VII** в присутствии 0,5 *г* **V** (15 час. перемешивания при 100°) синтезирован **VI**, выход 76%, т. кип. 91—92°/740 *мм*, n_D^{25} 1, 2988, d_4^{25} 1,693, ИК-спектр C = O 5,68 μ, а взаимодействием 0,63 моля **IV**, 0,64 моля *н*-C_3H_7CHO и 0,75 *г* **V** (80°, 16 час.) — $CF_3CFHCF_2COC_3H_7$ (**VIII**), выход 70%, т. кип. 110—111,5°/738 *мм*, n_D^{25} 1,3268, ИК-спектр C = O 5,71 μ. При обработке щел. р-ра **VI** в диоксане р-ром J_2 в KJ при 60° выделили CHJ_3, а при окислении р-ром $KMnO_4$ в ацетоне — C_2F_5CF—HCF_2COOH (**IX**), т. кип. 150—152°, n_D^{25} 1,3070, идентифицированную по ИК-спектру. Гидрирование **VI** над $CuO\cdot Cr_2O_3/P_{нач.}$ 141 *ат*, 150°, 8 час.) привело к образованию **IIг**, идентифицированного по физ. свойствам и ИК-спектру. Окислением 0,05 моля **VIII** р-ром 0,09 моля $KMnO_4$ в 50 *мл* ацетона (кипячение 4 часа) получили 8,4 *г* CF_3CFHCF_2COOH (**X**), т. кип. 139—142° (хлорангидрид, т. кип. 54,5—55°/735 *мм*, n_D^{25} 1,3056), идентифицированной по данным ИК-спектра. 0,03 моля сухой Ag-соли **X** с 0,03 моля Br_2 при ~20° дали CO_2 и CF_3CFHCF_2Br (**XI**), аналогичного по свойствам и ИК-спектру **XI**, полученному действием HBr на **IV** 0,03 моля **IIб** с хромовой смесью (кипячение 4 часа) окислены до **IX**, выход 0,02 моля, т. кип. 152—

153°/740 *мм*, n_D^{25} 1,3073; в аналогичных условиях IIа и IIв окислены до X, т. кип. 140°/740 *мм*, n_D^{25} 1,3100, и $C_3F_7CFHCF_2COOH$, т. кип. 166—167°/740 *мм*, n_D^{25} 1,3120, Na-соль которой образовывала при нагревании до 220° $C_3F_7CH = CF_2$, т. кип. ~ 30°/740 *мм*, ИК-спектр C = C 5,68 μ. IIг ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, 100°, 20 час.) окислен до VI; идентифицирован по свойствам и данным ИК-спектра. 0,04 моля IIд дегидратировали с помощью 0,04 моля P_2O_5, фракционированием выделили 7,5 *г* продукта с т. кип. 91—92°/740 *мм*, n_D^{25} 1,3005, идентифицированного как $C_3F_7CFHCF_2CH{=}CH_2$. Из 0,06 моля IIе с 0,08 моля P_2O_5 (кипяч. 2 часа) получили $C_3F_7CFHCF_2C(CH_3){=}{=}CH_2$, выход 11 *г*, т. кип. 113—114°/740 *мм*, n_D^{25} 1,3143. О. Н.

22504. Синтез некоторых кетонов и карбинолов, содержащих перфторалкильные группы. Мак-Грат, Левин (The synthesis of certain ketones and carbinols, containing perfluoroalkyl groups. McGrath Thomas F., Levine Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3656—3658 (англ.)

Изучены р-ции перфторкарбоновых к-т общей ф-лы $C_nF_{2n+1}COOH$ (I) (трифторуксусной, пентафторпропионовой, *н*-гептафтормасляной) и их метиловых эфиров (II) с C_6H_5Li (III), а также р-ция II с 2-пиколиллитием (IV). Показано, что взаимодействие I и III при т-рах от 0 до —65° приводит к образованию фенилперфторалкилкетонов ф-лы $C_nF_{2n+1}COC_6H_5$ (V) [$n = 1$ (Va), $n = 2$ (Vб), $n = 3$ (Vв)]. Р-ция II и III при 35° приводит к дифенилперфторалкилкарбинолам ф-лы $C_nF_{2n+1}C(OH)(C_6H_5)_2$ (VI), [$n=1$ (VIa), $n=2$ (VIб), $n=3$ (VIв)]. При взаимодействии II с IV при 25° получены 2-пиколилперфторалкилкетоны ф-лы $2\text{-}C_5H_4NCH_2COC_nF_{2n+1}$ (VII) [$n = 1$ (VIIa), $n = 2$ (VIIб), $n = 3$ (VIIв)]. Р-ции проводили как прибавлением I (или II) к III (стандартная методика присоединения (А)), так и наоборот, прибавлением III к (I или II) (обратная методика присоединения (Б)). К эфирному р-ру 0,4 моля III при —65° прибавляли (1 час) р-р 0,2 моля CF_3COOH в 50 *мл* сухого эфира перемешивали еще 2 часа при —65°, доводили до 20° и выливали на смесь льда и конц. HCl (к-ты); из эфирных экстрактов выделяли Va и C_6H_5COOH (VIII). Аналогичным образом получены Vб и Vв. Перечисляются в-во, выход в % (в скобках выход VIII в %), т. кип. в °C, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C (из петр. эф.): Va, 73 (13), 150—152, 173,8—174,2; Vб, 41 (44), 159—161,111, 8—112,4; Vв, 16 (56), 171—172, 86,2—87,2. Повышение т-ры р-ции и применение метода Б приводят к понижению выхода V за счет увеличения выхода VIII. Понижение т-ры р-ции до —100° в случае Vв снижает выход Vв до 2% при выходе VIII 30%. К 0,4 моля III прибавляют р-р 0,2 моля CF_3COOCH_3 в 50 *мл* эфира (перемешивание при кипении эфира), кипятят еще 30 мин., обрабатывают как при получении V и выделяют VIa. Аналогичным образом из соответствующих II получены VIб и VIв. Перечисляются выход в %, т. кип. в °C, т. пл. в °C: VIa, 88, 109—110/1,5 *мм* и 111—113/2 *мм*, 74—74,7 (из петр. эф.); VIб, 87, 140—143/11 *мм*, 84—84,5 (из петр. эф.); VIв, 84, 113—115/3 *мм*,—. При прибавлении 0,2 моля III в 800 *мм* эфира по методу Б к р-ру 0,2 моля CF_3COOCH_3 в 300 *мл* эфира (25°, перемешивание 6—8 час.), после обработки аналогично предыдущему получают 58% Va и 10% VIa. При проведении этой р-ции с $C_2F_5COOCH_3$ при —40° по методу А выделяют 15% Vб и 44% VIб. III применяли в виде 1 *М* р-ра в эфире. 0,4 моля IV в 800 *мл* эфира прибавляют к р-ру 0,2 моля CF_3COOCH_3 в 300 *мл* эфира (6—8 час., 25°), кипятят 30 мин., продукт выливают в смесь конц. HCl (к-ты) и льда, водн. р-р подщелачивают 20%-ным NaOH, экстрагируют эфиром и из объединенных эфирных экстрактов выделяют VIIa. Аналогичным образом получены VIIб и VIIв. Перечисляются выход в %, т. пл. в °C (из петр. эф.), т. пл. в °C Cu-солей (из 95%-ного сп.): VIIa, 89, 113—113,4, 219,5—220; VIIб, 83, 98—98,8, 180,2—180,6; VIIв, 87, 92—92,4, 151—152. Cu-соли могут применяться в качестве желатинирующих агентов. Л. П.

22505. Получение *o*-фторфениллития. Гилман, Горсич (The preparation of *o*-fluorophenyllithium. Gilman Henry, Gorsich Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3919—3920 (англ.)

Описано получение $o\text{-}FC_6H_4Li$ (I) взаимодействием $o\text{-}FC_6H_4Br$ (II) с $н\text{-}C_4H_9Li$ (III) при —70°. I с $(C_6H_5)_2CO$ (IV) при —70° образует $o\text{-}FC_6H_4C(OH)(C_6H_5)_2$ (V). Попытка получения I при —15° оказалась неудачной. К 38 *мл* 1,315 н. р-ра III и 35 *мл* эфира при —70° добавляют за 4 мин. 0,05 моля II в 60 *мл* эфира и затем 0,05 моля IV в 50 *мл* эфира, выливают в 5%-ную HCl со льдом, экстрагируют эфиром, выход V 83,8%, т. пл. 117,5—118,5° (из петр. эф.). Для идентификации V сравнивают с препаратом, полученным из $o\text{-}FC_6H_4COCl$ и C_6H_5MgBr. С. И.

22506. Декарбоксилирование высших жирных кислот в исследованиях с мечеными атомами. Блумстранд (The decarboxylation of higher fatty acids for tracer work. Blomstrand Rolf), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 18, 1487—1488 (англ.)

Описана упрощенная методика декарбоксилирования меченых высших жирных к-т с помощью р-ции Шмидта. Р-р 0,2 ммоля меченой к-ты в 3 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют к 75 *мг* NaN_3, пропускают ток N_2, затем прибавляют 0,5 *мл* 97%-ной H_2SO_4 и нагревают до 45°. Выделяющийся $C^{14}O_2$ улавливают 0,2 н. $Ba(OH)_2$; увлеченные SO_3 и C_6H_6 задерживаются томпоном из влажной хлопчатобумажной ваты. Выход $BaC^{14}O_3$ составляет 60—90%. Метод проверен с мечеными по карбоксилу пальмитиновой и олеиновой к-тами. Сопоставление результатов с результатами сжигания к-т показало высокую точность метода. Приведено описание прибора для проведения декарбоксилирования. Я. К.

22507. Полное расщепление меченных C^{14} янтарной кислоты и янтарного ангидрида с помощью реакции Шмидта. Фэрс, Лонг (The complete degradation of carbon-14 labeled succinic acid and succinic anhydride by the Schmidt reaction. Phares E. F., Long Mary V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2556—2557 (англ.)

Предложена методика повышения выхода этилендиамина (I), образующегося из углеродов CH_2-группы при расщеплении меченной C^{14} янтарной к-ты (II) с помощью H_2SO_4 и NaN_3. Остаток после выделения CO_2 нейтрализуют и I отгоняют. Больший выход CO_2 (82—95%) и I (71—78%) получают при расщеплении янтарного ангидрида (III). 0,25 ммоля сухой II или ее Na-соли нагревают 10 мин. при 200° с 0,17 ммоля $POCl_3$ и образовавшийся III растворяют при нагревании в 0,25 *мл* 38 н. H_2SO_4, прибавляют 50 *мг* NaN_3 и нагревают до начала р-ции. Выделяющуюся CO_2 пропускают через кислый р-р $KMnO_4$, поглощают щелочью и выделяют в виде $BaCO_3$. Кислый остаток смешивают с 1 *мл* воды, охлаждают, нейтрализуют насыщ. р-ром NaOH, охлаждают и I отгоняют в вакууме в охлаждаемый жидким N_2 приемник. В. М.

22508 Д. Взаимодействие хлора с диеновыми сопряженными углеводородами, содержащими четвертичный атом углерода при двойной связи. Абрамов А. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ Л., 1955

22509 Д. Дегидратация третичных трехатомных спиртов ацетиленового ряда. Хаматов А. Х. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, Сталинабад, 1955

22510 Д. Синтез и каталитические превращения углеводородов ряда циклопропана. Малышев А. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

22511 Д. Синтез и дегидратация третичных спиртов ряда циклобутана. Пахапетян Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

22512 Д. Исследования в области полихлорциклогексанов. Джермано (Recherches dans le domaine des polychlorocyclohexanes. Germano Angele. Thèse sci. Lausanne, 1954), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 1, 42 (франц.)

22513 Д. Алкилирование циклопарафинов олефинами. Мамедова З. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Азерб. ун-т, Баку, 1955

22514 Д. Пространственные превращения изомерных бицикло-[1,2,2]-гептен-2,3-дикарбоновых кислот и их окисей. Бухаров В. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

22515 Д. Некоторые вопросы превращения ароматических углеводородов в условиях предварительного гидрирования. Павлова К. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии Вост.-Сиб. фил. АН СССР, М., 1955

22516 Д. Диарилбромониевые, диарилхлорониевые и триарилоксониевые соли. Толстая Т. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1955

22517 Д. Синтез и свойства кремнийорганических соединений с силоксаноуглеродными силазиноуглеродными и силтианоуглеродными звеньями. Поваров Л. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1955

22518 Д. Исследование в области циклических кремнеуглеводородов. Беликова Н. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

22519 Д. Синтез некоторых фосфорорганических соединений и исследование их влияния на свойства минеральных масел. Шер В. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1955

См. также: Раздел *Промышл. органич. синтез* и **рефераты:** Общие методы 22324, 22325, 22327, 22328, 22340—23347, 23661. Соединения алифатич. 22326, 22335, 22575, 23342, 23346, 23347; алициклич. 21724, 22219, 22301; ароматич. 21692, 21705, 21724, 22047, 22305—22309, 22311—22314, 22320—22323, 22331, 22336, 22337, 23548, 23550—23558, 23562, 23564, 23565, 23631, 23632, 23652—23660, 23676, 23692, 23693, 23974; 7530Бх, 7555Бх; гетероциклич. 22302—22305, 22310, 22333, 22328, 23549, 23556, 23560, 23561, 23563, 23566, 23568, 23633, 23636, 23662—23667, 23705, 23735, 23787; элементорганич. 22301, 22315—22319, 22330, 22334, 22983, 22984, 22987, 23921, 23926; с мечеными атомами 22332, 22335, 22523.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

22520. Реверсия сахаридов и ее значение для анализа углеводов. Сообщение I. К химизму реверсии. Тейфель, Мюллер (Die Reversion der Saccharide und ihre Bedeutung für die Analytik der Kohlenhydrate. I. Mitteilung. Zum Chemismus der Reversion. Täufel K., Müller K.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, №5, 351—359(нем.)

С помощью хроматографии на бумаге (р-ритель C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5, проявитель для альдоз бифталат анилина, для кетоз — резорцин-CCl_3COOH) и редуктометрии изучена зависимость реверсии (Р) некоторых сахаров от конц-ии сахара и к-ты (100°, 1 час). Р кетогексоз начинается уже при нагревании с водой (100°, 1 час, 30—50%-ные р-ры); L-сорбоза менее склонна к Р, чем D-фруктоза; конец Р при 3% HCl; максим. Р при нагревании с 0,1 н. HCl; нижняя предельная конц-ия сахара для наступления Р 20%. Заметная Р альдоз начинается: для L-арабинозы (I) и D-ксилозы (II) (20%-ные р-ры) 0,001 н. HCl, для D-галактозы (III) (30%-ные р-ры) 0,001 н. HCl, для D-маннозы (IV) (20%-ные р-ры) 0,01 н. HCl, для D-глюкозы (V) (50%-ные р-ры) 0,01 н. HCl. Склонность I и II к Р одинакова, а для альдогексоз уменьшается в направлении III—IV—V; кетозы менее склонны к Р, чем альдозы. С возрастающей конц-ией к-ты Р альдогексоз увеличивается. Для I максимум Р достигается при 3—5% HCl, для II — при 3% HCl. С увеличением конц-ии к-ты (начиная с 3% HCl) Р для всех сахаров заметна уже в 5%-ных р-рах. С увеличением конц-ии сахара Р увеличивается, достигая 30% исходного кол-ва (50%-ный р-р V, 12%-ная HCl). Продукты Р III легко гидролизуются до исходного моносахарида, продукты Р V и IV труднее, наиболее легко — продукты Р I и II. Редуктометрич. определение р-ром Луфф-Шорля (Van de Kamer, Chem. Weekbl., 1942, 585) охватывает также фурфурол (VI). При хроматографии VI не мешает, так как он всегда движется с фронтом р-рителя. Приведены 4 таблицы и 5 хроматограмм.

Л. М.

22521. Реверсия сахаридов и ее значение для анализа углеводов. Сообщение II. Вопросы строения и анализа. Мюллер, Тейфель (Die Reversion der Saccharide und ihre Bedeutung für die Analytik der Kohlenhydrate. II. Mitteilung. Konstitutionelle und analytische Betrachtungen. Müller K., Täufel K.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 6, 437—441 (нем.)

При хроматографич. разделении октаацетатов продуктов реверсии (Р) 100 *г* D-глюкозы (I) (3-кратное кол-во 0,082 н. HCl, 100°, 10 час.) получены октаацетаты (в *г*): β-изомальтозы 4,2; β-генциобиозы 3,4; β-мальтозы 0,4; β-целлобиозы 0,25; β-софорозы (1,2-связь молекул глюкозы) 0,17; α-целлобиозы 0,069; ββ-трегалозы 0,072; α-генциобиозы 0,063; неизвестного дисахарида 0,22; триацетат левоглюкозана 0,3. Продукты Р идентифицированы по R_f; генциобиоза и изомальтоза мигрируют медленнее мальтозы и имеют R_f одного и того же порядка величины. Продукты Р альдоз восстанавливают, кетоз — нет; Р кетоз идет только до низкомолекулярных диангидридов, Р альдоз — до степени полимеризации 42—70. Сахариды, образующиеся при Р, не идентичны с промежуточными продуктами ферментативного или кислотного гидролиза поли- и олигосахаридов (различные хроматограммы ревертированной I и гидролизованного крахмала). Гидролиз олиго- и полисахаридов и Р моносахаридов (оба процесса катализируются H^+) можно сравнить с ферментным расщеплением полимерных углеводов и обратным ему биогенезом; кислотный и ферментный синтезы, однако, существенно отличаются друг от друга. Обычное редуктометрич. определение сахаров включает кислотный гидролиз олиго- и полисахаридов, который вследствие Р может быть источником ошибок. Для избежания Р гидролиз следует проводить в р-ре с конц-ией сахара не выше 1% и 3% HCl (предел начинающейся Р 5% сахара); с возрастающей конц-ией Р значительно усиливается. При анализе сухого крахмального сиропа после полного кислотного гидролиза

(100°, 1 час) в 10%-ном р-ре потеря I составляет 4%. В литературе встречаются методы анализа с применением более высоких конц-ий сахара, приводящие к получению пониженных результатов. При качеств. и количеств. аналитич. характеристике сахаридных компонентов пищевых продуктов, подвергавшихся нагреванию и обладающих кислой р-цией (искусств. мед, крахмальный сироп, кондитерские товары), во избежание ошибок необходимо учитывать Р (предварительное хроматографирование с целью обнаружения продуктов Р). Л. М.

22522. **Синтез D-тагатозы из D-галактуроновой кислоты.** **Горин, Джонс, Рид** (A synthesis of D-tagatose from D-galacturonic acid. Gorin P. A. J., Jones J. K. N., Reid W. W.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1116—1118 (англ.)

Для получения D-тагатозы (I) из D-галактуроновой к-ты (II) последнюю действием известковой воды изомеризуют в Ca-соль 5-кето-L-галактоновой к-ты (III), которая при ацетонировании и последующем метилировании CH_2N_2 дает метиловый эфир 3,4; 5,6-диизопропилиден-5-кето-L-галактофуроновой к-ты (IV); IV восстанавливают $LiAlH_4$ в 1,2;3,4-диизопропилиден-D-тагатозу (V), кислотным гидролизом которой получают I с выходом 25%, считая на III. 0,620 *г* Ca-соли III встряхивают 4 часа со смесью 12 *мл* ацетона и 0,5 *мл* H_2SO_4, смесь быстро вливают в известковое молоко, нейтрализуют CO_2, фильтрат выпаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в ледяной воде, прибавляют эфир и при взбалтывании разб. H_2SO_4; к высушенному эфирному экстракту прибавляют избыток эфирного р-ра CH_2N_2, через 30 мин. выпаривают, выход IV 0,353 *г*, т. пл. 60° (из сп.); $[\alpha]_D^{16} + 22°$ (*с* 1,0; хлф.). 0,848 *г* IV прибавляют при перемешивании к р-ру 0,500 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, через 5 час. разрушают избыток реактива этилацетатом, прибавляют 50 *мл* воды, отгоняют органич. р-рители, водн. р-р нейтрализуют CH_3COOH и извлекают равным объемом $CHCl_3$, выход V 0,674 *г*, т.пл. 63—64° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{16} + 64°$ (*с* 0,80; хлф.). 0,173 *г* V нагревают с 5 *мл* 0,05 н. H_2SO_4 (100°, 1 час), нейтрализуют $Ba(OH)_2$, затем $BaCO_3$, выход I 0,071 *г*, т. пл. 131—132° (из сп.), $[\alpha]_D^{16} + 2°$ (2 мин.) → —3° (30 мин., пост.; *с* 1,0; вода). Л. М.

22523. **Получение глюкозы, маннозы и фруктозы, меченных в 1-положении C^{14}.** **Херс, Иделман, Гинсберг** (The preparation of 1-C^{14}-labeled glucose, mannose and fructose. Hers H. G., Edelman J., Ginsburg V.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5160—5161 (англ.)

Синтез меченых сахаров был проведен на основе циангидринового метода (ЦМ) (Isbell H. S. и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1952, **48**, 163), но для упрощения эпимеры глюконовой к-ты и γ-маннолактона не разделялись. Из D-арабинозы и $NaC^{14}N$ (I) в присутствии $CaCl_2$ по ЦМ получали смесь эпимеров гексоновых к-т, которая при медленном упаривании в метилцеллосольве дала соответствующую смесь лактонов, восстановленную амальгамой Na в оксалатном буфере до глюкозы (II) и маннозы (III). Очищ. по ЦМ сахара растворяли в 0,2 *М* буферном р-ре фосфата Na, pH 7,5, и проводили эпимеризацию, нагревая р-р на водяной бане в течение 90 мин. II, III и фруктоза (IV) при хроматографировании на бумаге (ХБ) в водн. р-ре фенола частично разделялись, затем вымывались из бумаги и очищались ХБ в водн. р-ре C_4H_9OH и CH_3COOH. Удаление радиоактивных загрязнений проводили двухмерным ХБ в водн. р-ре фенола и водн. р-ре C_4H_9OH и C_2H_5OH (Partridge S. M., Biochem. J., 1948, **42**, 238). Выходы II, IV и III из 2,7 ммоля исходного I были соответственно 0,496, 0,055, 0,077 ммоля. Ферментативное расщепление II показало, что вся радиоактивность находится в $C_{(1)}$-атоме молекулы. Ю. М.

22524. **Расщепление сахаров на основе меркапталей кетоз.** **Бурн, Стивенс** (A descent of the sugar series based on ketose mercaptols. Bourne E. J., Stephens R.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 4009—4013 (англ.)

При действии NH_3 на дисульфоны, полученные из диэтилмеркапталя (I) и дибензилмеркапталя (II) 1,3,4, 5,6-пентаацетилкето-D-фруктозы выделены 1,1-бисацетамид 1-дезокси-D-эритрозы (III) и, в первом случае, 1,1,3,3-тетраэтилсульфонилпропан (IV). Р-ция проходит, вероятно, через стадию образования 4,5,6-триацетокси-1,3-диокси-2,2-диалкилсульфонилгексана, распадающегося на 2,3,4-триацетил-альдегидо-D-эритрозу (V), HCHO и диалкилсульфонилметан; последние, конденсируясь, дают IV (Kötz, Ber., 1900, **33**, 1120). Из V с NH_3 образуется III (миграция ацетила и частичное дезацетилирование (Deulofeu, Deferrari, J. Organ. Chem., 1952, **17**, 1087). Сравнение дисульфонов, полученных из фруктозы и альдоз, приводит к выводу о возможности для последних образования промежуточных 2-окси-(при получении сульфонов) и 2-амино-2-дезоксисоединений (при действии NH_3) и существования незамещ. сульфонов из альдоз в циклич. форме, находящейся в равновесии с обычно принятой формой (J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 880) $RCH{=}C(SO_2R')_2$. Из 1,3,4,5,6-пентаацетилкето-D-фруктозы (VI) получают I, выход 25%, т. пл. 80—81° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{16} + 20°$ (*с* 1,5; хлф.); из VI и $C_6H_5CH_2SH$ после смешения при —10° и выдерживания 24 часа (25°) получают II, т. пл. 110—111° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{12} + 40,1°$ (*с* 5; хлф.). К р-ру 0,75 *г* I в 20 *мл* сухого эфира (0°) прибавляют 30 *мл* р-ра мононадфталевой к-ты (VII) (4,8 моля) в эфире, оставляют 1 час (0°) и 40 час. (20°), отгоняют р-ритель в вакууме (12 *мм*), извлекают $CHCl_3$, получают 0,62 *г* D-фрукто-1,3,4,5,6-пентаацетокси-2,2-диэтилсульфонилгексана (VIII), т. пл. 144—145° (из сп.), $[\alpha]_D^{17} + 7,2°$ (*с* 2,2; хлф.). Р-р 2,09 *г* VIII в 200 *мл* CH_3OH насыщают NH_3 (0°), через 48 час. (20°), выпаривают в вакууме, сублимируют CH_3CONH_2 (60°/0,01 *мм*), в остатке 0,40 *г* III, т. пл. 210—211° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]_D^{19} + 9,0°$ (*с* 1,3; вода); ИК-спектр идентичен спектру аналогичного производного L-эритрозы; на окисление расходуются 2 моля $(CH_3COO)_4Pb$ (15 час.). Из маточного р-ра выделяют 0,13 *г* VI, т. пл. 158—159°. 0,40 *г* III с 1,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 2 *мл* пиридина дают 0,45 *г* бисацетамида+ +2,3,4-триацетил-D-эритрозы, т. пл. 148—150°, $[\alpha]_D^{20} + 23,2°$ (*с* 4,5; хлф.). Из 4,4 *г* II после окисления VII с последующей обработкой NH_3 получены 0,98 *г* III. В. З.

22525. **Новейшие данные по химии природных веществ флоры Латинской Америки.** **Марини-Беттоло** (Recent advances in the chemistry of natural products from Latin American flora. Marini-Bettolo G. B.), Svensk farmac. tidskr., 1955, **59**, № 3, 53—65; № 4, 96—110, № 5, 130—136 (англ.)

Обзор посвящен пигментам, сапонинам, алкалоидам, полисахаридам, природным инсектицидам, эфирным и жирным маслам. Библ. 99 назв. Ю. Л.

22526. **Циклогексаноновые соединения моноз. II. Дициклогексилиден-1-сорбоза.** **Казимирова В. Ф.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1601—1604

Из дициклогексилиден-L-сорбозы (I) обычными методами получены монобензоат (II), ацетат (III) и трити-

ловый эфир (**IV**). Образование **IV** доказывает наличие свободной первичной OH-группы в **I**. **I** при окислении $KMnO_4$ в пиридине дает дициклогексилиден-2-кето-L-гулоновую к-ту (**V**), гидролиз которой приводит к L-аскорбиновой к-те (**VI**). **II** $C_{25}H_{32}O_7$, выход 77,7%, т. пл. 101—102° (из сп.), $[\alpha]_D^{23} - 19{,}5°$ (*c* 2,69, C_6H_6). **III** $C_{20}H_{30}O_7$, выход 63%, т. пл. 63—65° (из сп.). **IV** $C_{37}H_{42}O_6$, выход 30,3%], т. пл. 122—123°, $[\alpha]_D^{22} - 29{,}0°$ (*c* 1,45; C_6H_6). К р-ру 5,1 *г* **I** в 25 *мл* сухого пиридина прибавляют р-р 1,58 *г* KOH в 7,5 *мл* воды и 4,75 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды, перемешивают 12 час., нагревают 30 мин. на водяной бане, по охлаждении фильтруют, насыщают CO_2, дважды извлекают эфиром и выпаривают в вакууме досуха; остаток извлекают 65 *мл* абс. спирта; выход K-соли **V** ($C_{18}H_{25}O_7K$) 85%, гигроскопична; $[\alpha]_D^{22} - 15{,}9°$ (*c* 1,14; вода). К р-ру 3,5 *г* соли в 8 *мл* воды по каплям прибавляют 0,5 н. HCl (по конго), выход **V** 75%, $C_{18}H_{27}O_7$, т. пл 129—131°; $[\alpha]_D^{22} - 28{,}3°$ (*c* 1,12; CH_3OH). Р-р 1 *г* **V** в 2,5 *мл* $CHCl_3$ и 0,5 *мл* 94%-ного спирта насыщают HCl (газ), нагревают 5 час. (60°), промывают осадок $CHCl_3$ и смесью $CHCl_3$ и спирта, выход **VI** (по титрованию) 32%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 7538.

Л. М.

22527. Регенерации сахаров из анилидов и сахарных кислот из фенилгидразидов. Хафман, Смит (Regeneration of sugars from anilides and sugar acids from phenylhydrazides. Huffman G. W., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3141—3142 (англ.)

Разработан метод выделения сахаров из их анилидов и сахарных к-т из фенилгидразидов к-т действием катионита, успешно заменяющего применяемую обычно разб. минер. к-ту. Р-ция протекает гладко, может проводиться в полумикроколичествах, выход продукта почти колич., образующееся при р-ции основание полностью связывается ионитом, что облегчает выделение сахара или сахарной к-ты. Суспензию анилида сахара (0,05—0,1 *г*) и катионита (амберлит IR-120) (0,5 *г*) в 10 *мл* воды кипятят до растворения анилида и достижения постоянства угла вращения (20 мин.—1 час); время кипячения сокращается добавкой 10—20%-ного спирта; смесь фильтруют, р-р упаривают в вакууме до сиропа, который кристаллизуют обычным путем. Выделены из анилидов (в скобках выход сахара в %); 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза (93); 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза (почти колич., после перегонки 54); *x*,4-диметил-D-галактоза (95); D-галактоза (94); 2,3,4-триметил-D-галактоза; 2-3-4-триметил-L-рамноза; 2,4-диметил-D-арабиноза. Несколько медленнее реагируют фенилгидразиды к-ты, напр. 2,3,6-триметил-D-маннононовая к-та получена в виде лактона, т. пл. 83—84°, $[\alpha]_D^{20} + 68°$ (*c* 1; вода). В. З.

22528. Улучшенный способ выделения L-арабинозы из камеди мескитового дерева. Крамер (Improved isolation of L-arabinose from mesquite gum. Cramer Francis B.), J. Franklin Inst., 1953, **256**, № 1, 93—94 (англ.)

Описан простой способ удаления загрязнений из L-арабинозы (**I**), выделенной при кислотном гидролизе камеди (**II**) мескитового дерева; способ основан на том, что большая часть побочных продуктов р-ции содержит остатки уроновой к-ты, которые ионизируются и могут быть удалены с помощью ионообменных смол. 300 *г* неочищ. **II** в мешочке из марли подвешивают в 1100 *мл* воды; **II** растворяется в течение 12 час., мешочек с остатками коры удаляют. Для гидролиза р-р нагревают до 85°, подкисляют 200 *мл* 27%-ной H_2SO_4, нагревают 6 час. (84—86°), охлаждают и нейтрализуют 70 *г* $CaCO_3$ (пену разбивают прибавлением каприлового сп.), через 18 час. (~20°) прибавляют 150 *г* угля, фильтруют, уголь промывают 500 *мл* воды, фильтрат и промывные воды пропускают отдельно через колонки (110×5 *см*) с амберлитом IR-120 и дуолитом А-4, промывают дистилл. водой до слабой р-ции фильтрата с р-ром Фелинга. После сгущения в вакууме до сиропа прибавляют 50 *мл* CH_3OH и упаривают в вакууме для дегидратации; эту операцию повторяют до появления кристаллов, после чего перемешивают массу с 200 *мл* CH_3OH ; через 18 час. фильтруют и промывают 100 *мл* CH_3OH, выход **I** 114 *г*, т. пл. 147—155°, $[\alpha]_D + 99{,}8°$. Маточный р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* CH_3OH, через месяц выделяют еще 27,5 *г* неочищ. **I**, $[\alpha]_D + 95°$.

А. Л.

22529. Тиоэфиры углеводов. I. 6-Дезокси-6-тиоэтил-D-галактоза. Бейкер (Carbohydrate thioethers. I. 6-Deoxy-6-thioethyl-D-galactose. Baker Samuel B.), Canad. J. Chem. 1955, **33**, № 6, 1102—1108 (англ.)

6-Дезокси-6-тиоэтил-D-галактоза (**I**) получена двумя методами: 1) 1,2; 3,4-диизопропилиден-6-тозил-D-галактозу (**II**) с конц. HCl и C_2H_5SH превращают в диэтилтиоацеталь 6-тозил-D-галактозы (**III**), который с C_2H_5SNa дает диэтилтиоацеталь **I** (**IV**). Р-ция, повидимому, идет через 5,6-ангидропроизводное; 2) **II** при нагревании с C_2H_5SNa в безводн. N,N-диметилформамиде (**V**) дает 1,2; 3,4-диизопропилиденпроизводное (**VI**), при гидролизе которого получают **I**; электрофильный центр иона карбония, образующегося отщеплением тозилоксигруппы в условиях р-ции, реагирует с нуклеофильной SC_2H_5-группой, так как образование ангидроцикла ввиду отсутствия свободных OH-групп невозможно; этот путь синтеза **I** доказывает его конфигурацию. 2,3,4,5-тетраацетат **IV** (**VII**) действием $HgCl_2$ и $CdCO_3$ в ацетоне превращается в альдегидо-2,3,4,5-тетраацетил-6-дезокси-6-тиоэтил-D-галактозу (**VIII**), которая реагирует с C_2H_5OH с образованием полуацеталя (**IX**) (повидимому, эта р-ция является общей для всех альдегидо-ацетилсахаров). **VII** с $HgCl_2$ и $CdCO_3$ в присутствии абс. C_2H_5OH или CH_3OH дает соответственно диэтил- и диметилацетали **VIII** (**X** и **Xa**). 60 *г* **II** (Raymond A. L., Schroeder E. F., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2785) и 16 *г* базводн. C_2H_5SNa в 275 *мл* **V** нагревают 2 часа (100°), по охлаждении выливают в 2 *л* воды; выделившийся сироп через 2 часа (5°) извлекают эфиром; выход **VI** 89%, $C_{14}H_{24}O_5S$, вязкий сироп, т. кип. 124—126°/0,12 *мм*, n_D^{24} 1,4795, $[\alpha]_D^{22} - 85{,}7°$ (*c* 6,5052; хлф.). К р-ру 30 *г* **VI** в 250 *мл* спирта прибавляют смесь 100 *мл* воды и 5 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 2 часа (70°), разбавляют 350 *мл* горячей воды, нейтрализуют $BaCO_3$, выпаривают в вакууме, удаляют остаток воды отгонкой с абс. спиртом (3 раза), растворяют сироп в 125 *мл* абс. спирта, прибавляют эфир до помутнения (—20°), выход **I** 67%, $C_8H_{16}O_5S$, т. пл. 98—100° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{22} + 73{,}8°$ (равновесн., *c* 1,354; вода). К р-ру 25 *г* **II** в 30 *мл* C_2H_5SH прибавляют 21 *мл* конц. HCl, встряхивают 1 час, нейтрализуют (5°) NH_4OH, прибавляют петр. эфир, хорошо перемешивают, через 1 час (5°) фильтруют, промывают холодной водой, затем петр. эфиром, выход **III** 64%, т. пл. 114—115° (из ацетона), $[\alpha]_D^{21} + 7{,}5°$ (*c* 8,631; пиридин). Р-р 3,5 *г* **III** и 1,4 *г* (2 моля) C_2H_5SNa в 40 *мл* **V** нагревают 2 часа (100°), по охлаждении выливают в воду, выход **IV** 90%, $C_{12}H_{26}O_4S_3$, т. пл. 157—158°, (из ацетона), $[\alpha]_D^{24} - 6{,}2°$ (*c* 4,029, пиридин); 2,3,4,5-тетрабензоат **IV**, $C_{40}H_{42}O_8S_3$, выход 71%,

т. пл. 90—91° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{23} + 5,8°$ (*c* 5,559; хлф.); **VII**, $C_{20}H_{34}O_8S_3$, выход 88%, т. пл. 77,5—78° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{22} - 4,9°$ (*c* 7,679; хлф.). К р-ру 5 *г* **VII** в 100 *мл* ацетона прибавляют 20 *г* $CdCO_3$ и затем 11 *г* $HgCl_2$, кипятят 5 час., фильтрат выпаривают в вакууме в присутствии $CdCO_3$, остаток кипятят 3 раза с абс. эфиром, экстракт промывают 10%-ным р-ром KJ, выпаривают до 20 *мл* и охлаждают (— 15°), выход **VIII** 82%, $C_{16}H_{24}O_9S$, т. пл. 102—103°, $[\alpha]_D^{26} - 28,7°$ (*c* 1,772; хлф., не содерж. сп.); в $CHCl_3$, содержащем следы спирта — мутаротируют. Семикарбазон, $C_{17}H_{27}N_3O_9S$, получают из **VIII** или **IX** обычным способом, т. пл. 202—204° (из воды). 2 *г* **VIII** растворяют в 5 *мл* горячего абс. спирта, через 18 час. (~ 20°) получают **IX** $C_{18}H_{30}O_{10}S$, т. пл. 129,5—130° (из толуола), $[\alpha]_D^{24} - 3,05°$ (*c* 5,073; хлф). Р-р 5 *г* **V** в 100 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа с 25 *г* $CdCO_3$ и 11 *г* $HgCl_2$, фильтрат выпаривают досуха, извлекают горячим $CHCl_3$ (3 × 50 *мл*), промывают 10%-ным р-ром KJ; выход **X** 76%, $C_{20}H_{34}O_{10}S$, т. пл. 94,5—95,5° (из 60%-ного сп.) $[\alpha]_D^{20} + 4,1$ (*c* 4,847; хлф.); **Xa**, $C_{18}H_{30}O_{10}S$, т. пл. 89—90° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{23} + 6,1°$ (*c* 4,059; хлф.). Р-р 1,2117 *г* **X** в $CHCl_3$ охлаждают (— 15°) и прибавляют 0,5 *мл* 0,3 н. CH_3ONa, через 24 часа (~ 20°) вливают в 100 *мл* безводн. эфира, в-во промывают небольшим кол-вом безводн. эфира, выход диэтилацеталя **I** 80%, $C_{12}H_{20}O_6S$, т. пл. 143,5—144° (из воды), $[\alpha]_D^{19} + 11,1°$ (*c* 2,464; пиридин). Л. М.

22530. **Фукозидолактоза, трисахарид женского молока.** **Кун, Бер, Гауэ** (Fucosido-lactose, das Trisaccharid der Frauenmilch. Kuhn Richard, Baer Hans Helmut, Gauhe Adeline), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1135—1146 (нем.)

Фукозидолактоза (I), трисахарид женского молока, он же гинолактоза (РЖХим, Бх., 1955, 6278, 1956, 2013), компонент IV (РЖХим, 1955, 40215), является α-L-фукопиранозил (1 → 2)-β-D-галактопиранозил-(1 → 4)-D-глюкопиранозой (2'-α-L-фукопиранозиллактозой). **I** постоянная составная часть женского молока, которое (в отличие от коровьего) содержит 150—300 *мг/л* вне зависимости от группы крови матери. Общее содержание олигосахаридов в женском молоке 3—3,3 *г/л*; среди них (соотв. содержание в % и *R* лактозы): **I** 10, 0,73; тетрасахарид (компонент III c) 15, 0,36; пентасахарид I (компонент III b) 8, 0,27; пентасахарид II (компонент III a) 4, 0,19; гексасахарид (компонент II c) 7, 0,11; высшие сахариды 56, < 0,10. Из смеси олигосахаридов выделяют **I** на целлюлозной колонке проявлением смесью *н*-бутанол-пиридин-вода (6 : 1 : 1). **I**, $[\alpha]_D^{20}$ —57° (*c* 1,6; вода) образует фенилозазон (40%), т. пл. 217—218° (разл.), $[\alpha]_D^{20}$ —13,3° (5 мин.) → —29° (48 час; *c* 1; пиридин); тозилгидразон (с гидразидом *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, выход 50%), т. пл. 205—206° (из 90%-ного C_3H_7OH, $[\alpha]_D^{20}$ —74° (10 мин.) → —73° (пост., *c* 0,93; 50%-ный пиридин). Полный гидролиз **I** 1 н. H_2SO_4 (в запаянной ампуле 98°, 4 часа) приводит к L-фукозе (II), D-глюкозе (III) и D-галактозе (IV); частичный гидролиз 1 н. CH_3COOH (98°, 2 часа) — к **II** и лактозе; при нагревании 1 с 0,5 н. Na_2CO_3 (98,5 мин.) образуются фукозидолактулоза (*R* лактозы 0,94) и фукозидогалактоза (*R* лактозы 1,53). После окисления NaOJ (Moore, Link, J. biol. Chem., 1940, **133**, 293) и последующего гидролиза 1 н. H_2SO_4 выделены **II** и **IV**. Полупериод гидролиза **I** (с 1 н. CH_3COOH) равен 40 мин., α-этил-L-фукопиранозида (**V**) — 100 мин. К 3 *г* **I** в 4,5 *мл* воды прибавляют 45 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и в течение 8 час. (0°) по каплям при перемешивании 67 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, перемешивают 15 час. (0°), затем прибавляют 75 *г* NaOH и по каплям в течение 8 час. (0°) 110 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, постепенно разбавляя смесь водой (50 *мл*); перемешивание продолжают еще 15 час. (0°), извлекают 5 × 200 *мл* $CHCl_3$; продукт (4 *г*) метилируют 2 раза кипячением с 45 *мл* CH_3J и 17 *г* Ag_2O. После кислотного гидролиза обнаруживают 3,4,6-триметилгалактозу (**VI**) (R_f 0,52), 2,3,6-триметилглюкозу (**VII**) (R_f 0,65) и 2,3,4-триметилфукозу (**VIII**) (R_f 0,69). Смесь продуктов метилирования кипятят 6 час. с 150 *мл* абс. CH_3OH, содержащего 4% HCl (газа), нейтрализуют Ag_2CO_3, выпаривают и остаток (4 *г*) перегоняют при 100—110°/1 *мм* (т-ра бани 150—165°), получают 250 *мл* α-метил-2,3,4-триметил-L-фукопиранозида (**IX**), т. пл. 99° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{21}$ —209° (*c* 1; вода). Основная фракция метилгликозидов переходит при т-ре бани до 200°/1 *мм*, ее гидролизуют кипячением (3 часа) с 1 н. H_2SO_4, нейтрализуют $Ba(OH)_2$, сгущают и хроматографируют на целлюлозной колонке (115 *см* × 28 *мм*), промывая смесью *н*-бутанол-бензин-вода (38 : 60 : 2). Выделяют 200 *мг* **VII** (очищают перегонкой при 10^{-3} *мм*); анилид, т. пл. 133—134°; 481 *мг* **VII**, т. пл. 114—115° (из хлф--петр. эф.), $[\alpha]_D$ + 96,8° (4 мин.) → + 68,4° (16 час. пост., *c* 1; вода), и 625 *мг* **VI**, т. пл. 88—89° (из CCl_4), $[\alpha]_D^{23}$ +154° (3 мин.) → → +110° (4 часа, пост., *c* 1; вода); фенилозазон **VI**, т. пл. 130—131°, $[\alpha]_D^{23}$ +85° (*c* 0,5; C_5H_5N), ИК-спектр показывает наличие ОН-группы. К 250 *мг* **VI** в 9 *мл* воды прибавляют 1 *г* $CaCO_3$ и 0,07 *мл* Br_2; через 20 час. (20°) отделяют $CaCO_3$, встряхивают р-р с Ag_2CO_3 для удаления Ca^{2+} и Br^-. Деионизируют амберлитом IR-120 (H^+), выпаривают в вакууме и получают 3,4,6-триметилгалактоновую к-ту (**X**), выход 80%, т. пл. 129° (после возгонки при 10^{-3} *мм*), $[\alpha]_D^{20}$ + 1,0° (5 мин.) → +8,3° (*c* 1,5; вода; пост.). 70 *мг* **X** нагревают до 130°/0,5 *мм*; дистиллат перегоняют 2 раза (10^{-3} *мм*, т-ра бани 115°) получают δ-лактон **X**, сироп, $[\alpha]_D^{20}$ +151° ($t = 0$) → +7,2° (*c* 2; вода; $t = 11$ час., пост.). 2 *г* **II** кипятят 2 часа с 100 *мл* абс. спирта, содержащего 1% HCl (газа) до достижения $[\alpha]_D$ —3,37° (1,5 часа), нейтрализуют Ag_2CO_3, выпаривают до получения кристаллич. смеси α- и β-этил-L-фукопиранозидов; **V** выделяют по меньшей растворимости в этилацетате, выход 90%, т. пл. 146° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{22}$ —191,0° (*c* 1; вода), поглощает 2 моля $NaJO_4$; из маточного р-ра от **V** после выпаривания, растворения в 6 ч. абс. спирта и прибавления р-ра 1 ч. CH_3COOK в 6 ч. абс. спирта выпадает β-этил-L-фукопиранозид (**XI**) в виде соединения с CH_3COOK, выход 25% от веса **II**, т. пл. 220—221° (разл.; из абс. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ +13,9° (*c* 2,5; вода); для свободного **XI** вычисл. $[\alpha]_D$ +21°. Найденные константы **VI** сильно отличаются от ранее известных (Levene, Meyer, J. biol. Chem., 1931, 92, 257). Доказательством α-гликозидной связи **II** в **I** является левое вращение **I**, $[\alpha]_D^{20} - 57°$, почти равное правому вращению α, β-лактозы ($[\alpha]_D^{20}$ +54,3°), а также тот факт, что известные природные L-гликозиды принадлежат к α-ряду (Hudson, Advances Carbohydrate Chem., 1948, 3, 15). В. З.

22531. **Выделение олигосахаридов из камедей и слизей. Часть III. Камедь *Spondias cytheria*.** **Андрюс, Джонс** (The isolation of oligosaccharides from gums and mucilages. Part III. Golden apple gum. Andrews P., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4134—4138 (англ.)

Камедь *Spondias cytheria* при автогидролизе дает смесь моно- и олигосахаридов, из которой были выделены 3-β-L-арабопиранозил-L-арабиноза (I), 3-α-D-ксилопиранозил-L-арабиноза (II), дисахариды: (III), дающий при гидролизе L-арабопиранозу и L-арабофуранозу, (IV), построенный из двух единиц L-арабофуранозы; трисахариды: (V), дающий при гидролизе I и арабинозу (VI), (VII) и (VIII), каждый, построенный из двух молекул VI и одной молекулы ксилозы (IX). Камедь очищали осаждением из щел. р-ра подкисленным спиртом. Гидролиз камеди 1 н. H_2SO_4 (100°, 18 час.) дает рамнозу (X), фукозу, VI, IX, галактозу (XI) и производные уроновых к-т. Для выделения олигосахаридов водн. р-р нейтр. соли камеди (30 *г*) пропускают через колонку с амберлитом IR-120 и IR-4B. Полученный р-р к-т (~500 *мл*) нагревают 24 часа при 90° и по охлаждении пропускают через колонку с амберлитом IR-48, вымывают водой. Соединенные р-ры нейтрализуют р-ром $Ba(OH)_2$ (pH 7), упаривают до 200 *мл*, выливают в 400 *мл* спирта. Ва-соль (А) промывают спиртом, эфиром, высушивают в вакууме (выход 18 *г*). Фильтрат выпаривают, сироп (9,9 *г*) растирают с CH_3OH, получают кристаллич. VI (3,8 *г*). Выпариванием маточного р-ра получают сироп (Б) (6,2 *г*). Хроматографированием на бумаге: 1) гидролизата А (1 н. H_2SO_4, 100°, 18 час.) обнаружены: XI, VI, IX, следы X, 4 (?)-метилглюкуроновая к-та, биуроновые к-ты; 2) сиропа Б — главным образом VI, немного XI, I, II. Сироп Б хроматографируют на колонке из угля и целита (27 × 3 *см*, 1 : 1, по весу), вымывают водой и 2%-, 5%-, 20%-ным спиртом. Порции элюата, обладающие одинаковым составом, соединяют, сиропы, после удаления р-рителя, растворяют в CH_3OH, фильтруют, выпаривают; общий вес бесцветного остатка 5,8 *г*. Фракции, содержащие олигосахариды разделяют хроматографированием на бумаге (р-ритель [а] : бутанол-1-спирт-вода, 40 : 11 : 19). Все олигосахариды дают с *n*-анизидином ту же окраску, что и VI. Значения *R* (по отношению к галактозе) для р-рителей: 1) этилацетат-CH_3COOH-$HCOOH$-вода, 18 : 3 : 1 : 4; 2) бутанол-1-пиридин-вода, 10 : 3 : 3, и 3) а. I 0,8, 0,7, 0,7, II 0,9, 1,0, 0,9; III 1,1, 1,5, 1,3; IV 1,3, 2,0, 1,6; V 0,6, 0,4, 0,4; VII 0,7, 0,6 0,6; VIII 0,8, 0,9, 0,8. Олигосахариды вымывались водой из соответствующих полос хроматограммы на бумаге. I (940 *мг*), $[\alpha]_D^{20}$ +214° (*c* 1,7; вода), т. пл. озазона I 235° (из сп.). II (380 *мг*), кристаллизуется после 4 месяцев хранения, т. пл. 123°, $[\alpha]_D^{20}$ +173° (*c* 3,5; вода), т. пл. озазона II 226° (разл.; из сп. + бзл). Метилированием II $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$, а затем $CH_3J + Ag_2O$ получено гексаметильное производное II (XII), т. кип. (т-ра бани) 160—170°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,4660. Гидролиз XII 1 н. HCl привел к 2,3,4-триметил-α-D-IX, 2,5-диметил-VI, 2,4-диметил-VI. Кол-ва других олигосахаридов были недостаточны для определения их строения: III — сироп (16 *мг*), $[\alpha]_D^{20}$ +42° (*c* 0,8; вода), IV — сироп (11 *мг*), $[\alpha]_D^{20}$ —34° (*c* 0,6; вода), V — твердое в-во (98 *мг*), $[\alpha]_D^{20}$ +120° (*c* 1,0; вода), VII — хрупкое в-во (60 *мг*), $[\alpha]_D^{20}$ +59° (*c* 1,2; вода), VIII — хрупкое в-во (25 *мг*), $[\alpha]_D^{20}$ +49° (*c* 1,3; вода). Часть II см. 1955, 43100. Е. А.

22532. **Выделение олигосахаридов из камедей и слизей. Часть IV. Выделение 3-β-L-арабопиранозил-L-арабинозы из камеди лимона. Андрюс, Джонс** (The isolation of oligosaccharides from gums and mucilages. Part IV. The isolation of 3-O-β-L-arabopyranosyl-L-arabinose from lemon gum. Andrews P., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 583—584 (англ.)

Кроме ранее выделенных продуктов частичного гидролиза камеди лимона (РЖХим, 1955, 43100) хроматографией на бумаге установлено присутствие 3-β-L-арабопиранозил-L-арабинозы (I). Условия проведения гидролиза исключают возможность образования I в результате реверсии. Р-рители: а) этилацетат-CH_3COOH-$HCOOH$—вода (18 : 3 : 1 : 4); б) *н*-бутанол-пиридин-вода (10 : 3 : 3). Проявитель хлоргидрат *n*-анизидина. Р-р 15 *г* камеди в 150 *мл* 1 н. H_2SO_4, выдерживают 24 недели при 20°, прибавляют $Ba(OH)_2$ до pH 5, упаривают в вакууме до 40 *мл*, выливают в спирт. Высушенную Ва-соль извлекают CH_3OH; соединенные фильтраты и спирт. экстракты выпаривают в вакууме; выход сиропа (А) 6,5 *г*. 6,0 *г* А фракционируют на колонке с целлюлозой, р-ритель: этилацетат-CH_3COOH-вода (9 : 2 : 2). Фракции, содержащие хроматографически чистый дисахарид, соединяют, упаривают в вакууме, водн. р-р остатка фильтруют через уголь, выпаривают в вакууме. Хроматография на бумаге оставшегося сиропа (98 *мг*): *R* (по отношению к сахарозе) в а 1,5; в б 1,0, $[\alpha]_D^{20}$+ 196° (*c* 4,2, вода), т. пл. озазона I 240° (из водн. сп.). Автогидролиз камеди: р-р 1,27 *г* камеди в 10 *мл* воды нагревают при 90°; через 46 час. конц-ия дисахарида достигает максимума, одновременно хроматографически обнаруживается галактоза (II). Через 60 час. конц-ия арабинозы (III) и II значительно возрастает, а дисахарида падает. Охлажд. р-р выливают в спирт, фильтрат упаривают в вакууме. В остатке хроматографией на бумаге (р-ритель б) обнаружены I, II, III. С р-рителем а появляются пятна, соответствующие дисахаридам кислотного характера. Е. А.

22533. **Хроматографическая адсорбция. IV. Катионообменные смолы как катализаторы в образовании гликозидов. Мауэри** (Chromatographic adsorption. IV. Cation exchange resins as catalysts in glycoside formation. Mowery Dwight Fay, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1667—1669 (англ.)

Исследовано влияние степени полимеризации (СП) и размера частиц (РЧ) кислых ионообменных смол (I) на образование метилгалактозида (II) по методу Фишера. Были использованы сульфированные полистирольные смолы с СП 1, 2, 4, 8, 12 и 16% (дауэкс 50) двух размеров: 50—100 и 200—400 меш, полученные введением дивинилбензола перед полимеризацией. Смолы предварительно обрабатывали 6 раз по 24 часа CH_3OH и частично высушивали. Содержание CH_3OH определено высушиванием при 110° (2 часа) и найдено для разных СП соответственно 82, 70, 57, 43, 39 и 32%. В нагретую до кипения смесь 5,25 *г* галактозы (III) и 350 *мл* CH_3OH вносили I и через определенные промежутки времени определяли содержание восстанавливающего сахара в пробах в 1 *мл*. Полученные α- и β-аномеры II разделяли на колонке с Флорекс-30 (проявитель CH_3OH). В каждой фракции распределение фуранозида и пиранозида вычисляли обычным путем (см. сообщение III, РЖХим, 1955, 45988). Параллельно проведены опыты с эквивалентным I кол-вом $C_6H_5SO_3H$ (IV), в качестве катализатора, показавшие, что по мере уменьшения РЧ I скорости обеих р-ций — образования β-аномера II и превращения β → α с I приближаются к скоростям, полученным с IV. Константы скорости начальных быстрых р-ций (первого порядка) между III и CH_3OH составляют для I указанных выше СП соответственно (час$^{-1}$): 50—100 меш: 6,6, 5,1, 4,0, 2,3, 1,4 и 0,26; 200—400 меш: —; 6,6, 6,6, 5,1, 2,3 —; для IV 9,9. Значительное увеличение скорости р-ции при меньших РЧ объясняется влиянием скорости проникновения молекулы III в частицы I. Приведены кривые, показывающие, что с увеличением СП и РЧ выход II падает. Для равных весов грубых и тонких I максим.

скорость р-ции найдена при СП 8%. Превращение β-II в α-аномер с I при СП 1% совершается с такой же скоростью, как и с IV: за 72 часа получается 82% α-аномера II. Эквивалентный и равный вес I с СП 12% за то же время дают соответственно 75 и 89% α-II. Скорость превращения β → α (приведены кривые для 24 час.) падает с увеличением СП и РЧ. Опыты, проведенные для установления различия в распределении фуранозида и пиранозида в α- и β-фракциях II в присутствии I или IV, показали, что содержание фуранозида в фракции β-аномера примерно одинаково в обоих случаях, содержание фуранозидов фракции α-аномера выше в случае I. В. З.

22534. Спектральные характеристики бензеноидных систем, получающихся из $\Delta^{5,7}$-стероидов. Шир, Нес, Смельцер (The spectral characterization of benzenoid systems derivable from $\Delta^{5,7}$-steroids. Scheer Irving, Nes William R., Smeltzer Phyllis B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3300—3305 (англ.)

С целью отыскания спектральных характеристик *нео*-(I) и антрастероидов (II) (РЖХим, 1955, 26296, 26297), содержащих соответственно тетразамещенное бензоидное кольцо с угловым аннелированием или пентазамещенное бензоидное кольцо с линейным аннелированием, изучены ИК- и УФ-спектры поглощения ряда в-в этого типа. В ИК-спектрах I с ароматич. кольцом *B* в CS_2 найдены полосы С—Н-связей ароматич. кольца 812—803 $см^{-1}$, как в 1,2,3,4-тетразамещенных бензолах. Однако полоса в той же области найдена и у II с двойной связью, сопряженной с ароматич. кольцом, и у стероидов с ароматич. кольцами *A* или *A* и *B*. У II имеются полосы 869—859 $см^{-1}$. В области 1565—1630 $см^{-1}$ у I имеются слабые полосы 1629—1621, 1603—1600 и 1577—1562, у II слабые полосы 1630, 1600 и 1562 $см^{-1}$, тогда как у стероидов с ароматич. кольцами *A* или *A* и *B* полосы в этой области интенсивны. ИК-спектры эпимеров в CS_2 идентичны. УФ-спектры измерялись в изооктане и абсолютном спирте. В УФ-спектрах I найдены пики 269—270 и 278—279 $м\mu$; у II 273—274, 278—279 и 282—283 $м\mu$. Н. С.

22535. Характеристические инфракрасные полосы поглощения стероидов с восстановленным кольцом А. I. Тетрагидросоединения. Розенкранц, Скугстром (Characteristic infrared absorption bands of steroids with reduced ring A. I. Tetrahydro compounds. Rosenkrantz Harris, Skogstrom Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2237—2241 (англ.)

Исследуется возможность установления характеристич. ИК-полос для 3-5-эпимеров стероидов типа аллопрегнантриол-3α, 17α, 21-диона и 11,20-холестанола-3α, андростанол-3α-она-17, этиохоланола-3α и их ацетилированных производных, Всего рассмотрено 107 соединений этих типов. Показано, что 3,5-эпимеры могут быть отчасти идентифицированы по частотам в области 950—1000 $см^{-1}$, а именно 3β,5α-эпимеры имеют частоты, расположенные около 956, 978 и 995 $см^{-1}$, при отсутствии поглощения у 947 $см^{-1}$, 3β,5β-эпимеры отличаются от 3β,5α-наличием поглощения у 932 $см^{-1}$ и отсутствием частоты 941 $см^{-1}$, наблюдаемой также в 3α,5β-эпимерах. У ацетатов отсутствуют признаки, связанные с числом ацетатных групп и числом полос в области 1250 $см^{-1}$. Различить их строение можно по частотам в области ~1000 $см^{-1}$; так 3α,5α-эпимеры имеют частоту ~1018 $см^{-1}$, 3β,5α-1033 (1026), 3α,5β-1023 (1029), 3β,5β-1028 (1022) $см^{-1}$. В этих стероидах обычно наблюдаются частоты средней и слабой интенсивности у 1311, 1265, 1242, 1217, 1127 $см^{-1}$. Область ~1000 $см^{-1}$ также позволяет различать и неацетилированные эпимеры, так, 3α,5α-эпимеры имеют полосу у 1005 $см^{-1}$, 3β,5β-1035, 3β,5α-1044, 3α,5β-1041 $см^{-1}$. Ю. Е.

22536. Желчные кислоты и стероиды. 32. Спектры поглощения «сопряженных» желчных кислот в серной кислоте. Эрикссон, Шёвалль (The absorption spectra of conjugated bile acids in sulfuric acid. Bile acids and steroids. 32. Eriksson Sten, Sjövall Jan), Arkiw kemi, 1955, **8**, № 4, 311—315 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения в области 200—600 $м\mu$ некоторых «сопряженных» желчных к-т (ЖК) в конц. H_2SO_4 (через 2 часа при 20°) и 65%-ной H_2SO_4 (после нагревания в течение 15 мин. при 60°). Характер компонента, с которым «сопряжены» ЖК (глицин или таурин), не влияет на характер поглощения. Само сопряжение в случае триоксипроизводных не изменяет спектра в 65%-ной H_2SO_4 по сравнению со свободными ЖК. В случае диоксипроизводных наблюдаются некоторые изменения. Так, «сопряженные» хенодезоксихолевые к-ты имеют главный максимум при 305 $м\mu$, тогда как свободная к-та — при 380 $м\mu$. «Сопряженные» дезоксихолевые к-ты имеют главный максимум поглощения при 308 $м\mu$ (свободные — при 385 $м\mu$) и добавочное поглощение при 389 $м\mu$. Изменения спектра во времени при нагревании носят примерно такой же характер, как и в случае свободных к-т. Сообщение 31, см. РЖХим, 1956, 15297. Н. С.

22537. Некоторые производные колхицина. Нодзоэ, Икэми, Ито (Some derivatives from colchicine. Nozoe Tetsuo, Ikemi Toshiaki, Itô Shô), (東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, **38**, № 2, 117—129, Pros. Japan Acad., 1954, **30**, № 7, 609—613 (англ.)

Исследованы некоторые р-ции колхицина (I), изученные ранее на трополоне. При взаимодействии I с CH_3SNa в результате перегруппировки *С*-кольца I получены аллоколхицеин (II) и аллоколхицин (III). При р-ции I с NaSH не наблюдается образования продуктов перегруппировки I и получается тиоколхицеин (IV), метилированный CH_2N_2 в тиоколхицин (V) и превращенный действием $(C_2H_5)_2SO_4$ в этиловый эфир IV (VI). При взаимодействии I с гидразингидратом образуется некристаллизующееся в-во, которое превращено в кристаллич. продукты конденсации с ацетоном и метилэтилкетоном (VII и VIII соответственно).

I, IV—VIII; II, III; X, XI

I R = OCH_3, **II** R = H, **III** R = CH_3, **IV** R = SH, **V** R = SCH_3, **VI** R = SC_2H_5, **VII** R = NH — N = C $(CH_3)_2$, **VIII** R = NH — N = = C (C_2H_5) CH_3, **X** R = $NHCOCH_3$, **XI** R = NH_2

Р-цией I с хлоргидратом гуанидина в присутствии NaOH в абс. спирте получено в-во, которое не реагирует с $(CH_3CO)_2O$, CH_3COCl, C_6H_5COCl и CH_2N_2, с CH_3J не дает идентифицируемых продуктов, и которому на основании данных анализа и сопоставления его УФ-спектра со спектрами I и 2-амино-1,3-диазазулена (IX) приписано строение 1''-ацетиламино-2-амино-5,6'-триметилен-6-(2'-3',4'-триметоксифенил)-1,3-диазазулена (X); если для выделения гуанидина из его хлоргидрата применяется C_2H_5ONa вместо NaOH, то выход X значительно снижается, кроме того образуется III; в случае применения с этой же целью пиридина р-ция I с гуанидином вообще не проходит. При кипячении X с разб. HCl происходит от-

щепление CH_3CO-группы в 1''-положении кольца *B* и получается 2,1''-диамино-5,6'-триметилен-6-(2',3',4'-триметоксифенил)-1,3-диазазулен (**XI**), образующийся также при нагревании смеси метиловых эфиров триметилколхициновой к-ты (**XII**) (получаемой взаимодействием **I** с разб. H_2SO_4) с гуанидином. При ацетилировании **XI** $(CH_3CO)_2O$ вновь образуется **X**. Р-цией **I** с тиомочевиной в присутствии C_2H_5ONa синтезирован 1''-ацетиламино-2-меркапто-5,6'-триметилен-6-(2',3',4'-триметоксифенил)-1,3-диазазулен (**XIII**), сходный по УФ-спектру с 2-меркапто-1,3-диазазуленом (**XIV**). Строение всех синтезированных в-в установлено на основании аналитич. и спектральных данных. К р-ру 0,2 *г* **I** в 4 *мл* абс. CH_3OH приливают р-р CH_3SNa (получен пропусканием CH_3SH через р-р 0,015 *г* Na в CH_3OH), смесь оставляют на 16 час. при 20°, кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель в вакууме, остаток извлекают 2 н. р-ром NaOH, затем этилацетатом, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **III**, выход 10%, т. пл. 249—251° (из CH_3OH); щел. р-р подкисляют и извлекают этилацетатом **II**, выход 80%, т. пл. 254—255° (из водн. CH_3OH). К 0,5 *г* **I** в 5 *мл* CH_3OH приливают р-р NaSH (полученный пропусканием H_2S через р-р 0,09 *г* Na в CH_3OH), смесь оставляют на 16 час. при 20°, кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой, извлекают этилацетатом **I**, р-р подкисляют, извлекают этилацетатом и осаждают петр. эфиром **IV**, выход 0,3 *г*, т. пл. 175—190° (разл.), $[\alpha]^{25}_D$ —70,3° (в хлф.). К 0,2 *г* **IV** в 2 *мл* CH_3OH приливают эфирный р-р CH_2N_2, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в смеси $CHCl_3$-эфир (3 : 1), хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают $CHCl_3$ **V**, выход ~60%, т. пл. ~130°, 0,1 *г* **IV** в 1 *мл* 2 н. р-ра NaOH метилируют 0,2 *мл* $(C_2H_5)_2SO_4$, продукт смешивают с водой, извлекают этилацетатом, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают $CHCl_3$ **VI**, выход 50%, т. пл. ~120°. К 0,3 *г* **I** в 6 *мл* воды и 3 *мл* CH_3OH приливают 0,2 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, смесь отставляют на 16 час. при 20°, извлекают этилацетатом, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 1 *мл* CH_3OH, приливают 1 *мл* ацетона (или метилэтилкетона), кипятят 5 мин., отгоняют р-ритель и получают **VII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 223—224° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{13}_D$ —21,7° (в хлф.), или **VIII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 197,5—199° (из 70%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{12,5}_D$ —19,3° (в хлф.). К 0,05 *г* NaOH в 5 *мл* абс. спирта приливают р-р 0,14 *г* хлоргидрата гуанидина в 1 *мл* абс. спирта, отделяют NaCl, добавляют 0,5 *г* **I** в 3 *мл* спирта, кипятят 3,5 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* этилацетата, вновь отгоняют р-ритель, продукт растворяют в спирте и выделяют **X** в виде пикрата; 0,68 *г* пикрата в 10 *мл* $CHCl_3$ встряхивают с насыщ. р-ром Na_2CO_3, хлороформный р-р хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают спиртом **X**, выход 0,41 *г*, т. пл. 213—215° (разл.; из этилацетата), $[\alpha]^{13}_D$ —33,9° (в хлф.); хлорплатинат, т. пл. >300°; пикрат, т. пл. 251—252° (разл.; из хлф.). К р-ру CH_3ONa (из 0,03 *г* Na и 5 *мл* CH_3OH) добавляют 0,13 *г* хлоргидрата гуанидина, отделяют NaCl, приливают р-р 0,5 *г* **I** в 1 *мл* CH_3OH, кипятят 5,5 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают спиртом **III**, выход 0,39 *г*, и **X**, выход 0,08 *г*. Р-р 0,15 *г* **X** в 4 *мл* 6 н. HCl нагревают 1 час при 85—90°, нейтрализуют Na_2CO_3 и извлекают бутиловым спиртом **XI**, выход 0,12 *г*, т. пл. >300° (из сп.); пикрат, т. пл. 171—173° (разл.). Р-р 0,46 *г* **XII** в абс. спирте приливают к спирт. р-ру гуанидина (из 0,13 *г* хлоргидрата гуанидина и 0,05 *г* NaOH), кипятят 3 часа, упаривают и получают **XI**, выход 0,18 *г*. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,01 *г* Na и 5 *мл* сп.) добавляют 0,1 *г* тиомочевины и 0,5 *г* **I**, кипятят 3 часа, упаривают досуха, к остатку приливают 2,5 *мл* воды и отделяют этиловый эфир **II**, выход 0,15 *г*, т. пл. 215—215,5° (из водн. сп.); фильтрат нейтрализуют CH_3COOH, продукт, полученный фильтрованием и извлеченный $CHCl_3$ из маточного р-ра, хроматографируют на силикагеле и вымывают **XIII** смесью $CHCl_3$-спирт, выход 0,31 *г*, т. пл. 215—217°, хлорплатинат, т. пл. >300°. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**, **IX**, **X**, **XI**, **XIII** и **XIV**. Д. В.

22538. **Колхицин и родственные ему соединения. Часть XIII.** Кук, Лаудон, Раздан (Colchicine and related compounds. Part XIII. Cook J. W., Loudon J. D., Razdan R. K.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4234—4238 (англ.)

Описан синтез 13,14-диметокси-3,4;5,6-дибензициклогептатриен-3,5,7-она-2 (**I**) и -триен-1,3,5-она-7 (**II**) путем расширения центрального кольца 2,3-диметокси-9-и-10-метилфенантренов (**III** и **IV**) и превращение их в 2-ацетамидо-13,14- и 9,10-диметоксидибензициклогептадиены-3,5 (**V** и **VI**), являющиеся аналогами метилового эфира N-ацетилколхинола. Из $C_6H_5CH_2COONa$ и 4,5-диметокси-3-нитробензальдегида получена 4,5-диметокси-2-нитро-α-фенилкоричная к-та, которая восстановлена ($FeSO_4$ в NH_3) в аминосоединение; после диазотирования, нейтр-ции, нагревания до 50—60° и последующей этерификации выделен метиловый эфир 2,3-диметоксифенантренкарбоновой-9 к-ты (**VII**), т. пл. 137° (из CH_3OH). Из **VII** получен гидразид к-ты, т. пл. 249° (из сп.), который действием $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине превращен в фенилсульфонилгидразид (**VIII**), т. пл. 243° (из CH_3COOH). К р-ру 10 *г* **VIII** в 145 *мл* этиленгликоля при 180° прибавлено 6,5 *г* Na_2CO_3 и через 80 сек. осторожным прибавлением кипящей воды выделен 2,3-диметоксифенантренальдегид-9 (**IX**), т. пл. 135—136° (из CH_3OH). 1,1 *г* **IX** и 4 *мл* гидразингидрата в 40 *мл* спирта нагревали 2,5 часа; после удаления р-рителя и сплавления остатка при 125—130° с 2 *г* KOH (порошок) получен **III**, т. пл. 130—131° (из бзл.). К р-ру 10 *г* **III** и 15 *г* OsO_4 в 75 *мл* сухого C_6H_6 прибавлено 12 *мл* пиридина; через 9 суток выделившийся осадок растворен в $CHCl_3$; после взбалтывания (2,5 часа) с р-ром 300 *г* маннита и 12 *г* KOH в 1,5 *л* воды получено 10,2 *г* *цис*-9,10-дигидро-9,10-диокси-2,3-диметокси-9-метилфенантрена (**X**), т. пл. 179—180° (из водн. CH_3OH). К р-ру 0,2 *г* **X** в 50 *мл* сухого C_6H_6 прибавлено 0,42 *г* $Pb(CH_3COO)_4$; после встряхивания (2,5 часа) и нагревания (0,5 часа) получен 2'-ацетил-2-формил-4,5-диметоксибифенил (**XI**), т. пл. 88—89° (из водн. CH_3OH); диоксим, т. пл. 182—183° (из водн. CH_3OH). Р-р **XI** в CH_3COOH насыщен HCl (газом), через 16 час. разбавлен водой, получен **I**, т. пл. 119° (из бзл.-петр. эф.); оксим (**XII**), т. пл. 192—193° (из CH_3OH). При окислении ($Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH) **I** дает 2,3-диметоксифенантренхинон (**XIII**), т. пл. 301—302° (из бзл.). Гидрированием **XII** в $(CH_3CO)_2O$ (PtO_2, 3 часа) получен **V**, т. пл. 260—261° (из водн. CH_3OH). Смесь 0,1 *г* **V**, 12 *мл* очищ. ксилола и 0,2 *г* P_2O_5 кипятили 25 мин.; после очистки хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3 выделен 13,14-диметокси-3,4;5,6-дибензициклогептатриен-1,3,5 (**XIV**), т. пл. 118—119° (из CH_3OH); дибромид, пластинки, т. пл. 138—142° (из CH_3OH), и иглы, т. пл. 158—161°; гидрированием **XIV** (Pd, в CH_3COOH) получен 13,14-диметокси-3,4:5,6-дибензициклогептадиен-3,5 (**XV**), т. пл. 73—75° (из водн. CH_3COOH). При попытках превращения 2-амино-α-(3,4-диметоксифенил)-коричной к-ты (т. пл. 173°) в 2,3-диметоксифенантренкарбоновую к-ту (**XVI**) всегда получалось неидентифицированное в-во, т. пл. 180—181° (из CH_3OH). Смесь 5 *г* безводн. Na-соли β-(3,4-диметоксифенил)-уксусной к-ты, 2,9 *г* *о*-хлорбензальдегида и 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$

нагревали 24 часа при 100—110° и вылили в воду; выделена 2-хлор-α-(3,4-диметоксифенил)-коричная к-та (**XVII**), т. пл. 127—128° (из водн. CH_3COOH). 1 *г* **XVII** перемешивали 10 мин. при 260—265° с 5 *г* расплавленного KOH; темный верхний слой отделен, растворен в воде и обработан метилсульфатом при 60°, подкислением получена **XVI**, т. пл. 252° (из водн. сп.); метиловый эфир (**XVIII**), т. пл. 115—116° (из CH_3OH). Из **XVIII** через гидразид, т. пл. 216—217° (из сп.), фенилсульфонилгидразид, т. пл. 215—216° (из CH_3COOH), и 2,3-диметоксифенантренальдегид-10 (**XIX**), т. пл. 172° (из CH_3OH-хлф.), получен **IV**, т. пл. 137—138° (из бзл.). При окислении 2,3-диметоксифенантренкарбоновой-9 к-ты (т. пл. 267°, получена гидролизом **VII**) действием $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH получен **XIII**, который с *о*-фенилендиамином дал диазин, т. пл. 225—226° (из CH_3OH). Действием OsO_4 на **XIV** в эфире и после разложения продукта р-ции р-ром Na_2SO_3 получен 1,2-диокси-13,14-диметокси-3,4; 5,6-дибензциклогептадиен-3,5, т. пл. 166—167° (из водн. CH_3OH), который окислением $Pb(CH_3COO)_4$ в C_6H_6 при 40° превращен в **XIX**. Гидроксилированием **IV** получен *цис*-9,10-дигидро-9,10-диокси-2,3-диметокси-10-метилфенантрен (**XX**), т. пл. 120—121° (из водн. CH_3OH), который дегидратирован в 9-окси-2,3-диметокси-10-метилфенантрен, т. пл. 184—185° (из CH_3OH). **XX** окислен действием $Pb(CH_3COO)_4$ в кетоальдегид, циклизованный обработкой HCl в CH_3COOH в **II**, т. пл. 149—150° (из бзл.-петр. эф.); оксим (**XXI**), т. пл. 179—180° (из бзл.). Гидрированием **XXI** в $(CH_3CO)_2O$ получен **VI**, т. пл. 162—163°. Дезаминированием **VI**, как описано для **V**, и хроматографированием продукта в C_6H_6 на Al_2O_3 выделен, вероятно,13,14-диметокси-3,4;5,6-дибензциклогептатриен-3,5,7 (**XXII**), т. пл. 90—92° (из CH_3OH). Окислением **XXII** получен **XIII**, гидрированием — **XV**. Часть XII см. J. Chem. Soc., 1952, 607. О. Т.

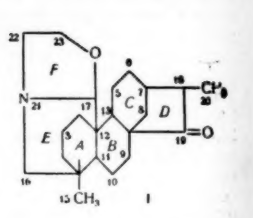
22539. Стереохимия пирролизидиновых алкалоидов. Фодор (The stereochemistry of the pyrrolizidine alkaloids. Fodor G.), Chemistry and Industry, 1954, № 46, 1424—1425 (англ.)

I R = OH, R' = H
II R = H, R' = OH
III

Рассмотрено пространственное строение гелиотридина (I), ретронецина (II) и платинецина (III). На основе способности III образовывать внутренний O-эфир (принята *цис*-структура пирролизидинового кольца) автор считает, что в I $C_{(1)}$ — CH_2OH и $C_{(7)}$ — OH находятся в *цис*-положении друг к другу и *анти*- по отношению к N. Отсюда для II и III предложены структуры 7-*анти*-окси- и 1-*анти*-оксиметилпирролизидина и соответствующего 1,2-дегидропроизводного. I является изомером II, отличающимся конфигурацией $C_{(7)}$—OH, и имеет строение 1,2-дегидро-7-*син*-окси-1-оксиметилпирролизидина. Автор указывает, что в связи с пространственным строением находится возможность образования циклич. эфиров II и III, встречающихся среди алкалоидов *Senecio*, и невозможность образования таких эфиров I. В. Р.

22540. Изучение алкалоидов. VI. Куаухихицин — новый дитерпеновый алкалоид. Дьерасси, Смит, Фигдор, Херран, Ромо (Alkaloid studies. VI. Cuauchichicine, a new diterpenoid alkaloid. Djerassi Carl, Smith C. R., Figdor S. K., Herran J., Romo J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 22, 5889—5890 (англ.)

Из коры дерева *Garrya laurifolia* («cuauchichic») выделен новый алкалоид, изомерный гарриину, ветхину и атизину—куаухихицин (I) $C_{22}H_{33}O_2N$, т. пл. 143—145 (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —76° (хлф.), pK 10,98; хлоргидрат, т. пл. 259—262°. ИК-спектр I показал отсутствие OH-, NH- и экзоциклич. метиленовой групп и наличие двух C—CH_3-групп и CO-группы, входящей в пятичленный цикл ($\lambda_{макс}$ 5,78μ; оксим $C_{22}H_{34}O_2N_2$, т. пл. 192—194°). При пиролизе I Se при 290° получено соединение с т. пл. 113—136°, идентичное продукту дегидрирования ветхина («основание A», см. сообщение V, РЖХим, 1956, 6938). Восстановление I $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ дало продукт, идентичный тетрагидроэпиветхину (см. ссылку выше) $C_{22}H_{37}O_2N$, т. пл. 175—177°, $[\alpha]_D$ —86,7° (хлф.), p*K* 6,84. Предложена ф-ла строения I. В. Р.



22541. Изучение алкалоидов. VII. Тетрафиллин и тетрафиллицин — два новых алкалоида из *Rauwolfia tetraphylla* L. Дьерасси, Фишман (Tetraphyllin and tetraphyllicine, two new alkaloids from *Rauwolfia tetraphylla* L. Alkaloid studies. VII. Djerassi Carl, Fishman Jack), Chemistry and Industry, 1955, № 22, 627—629 (англ.)

Из корней американского растения *Rauwolfia tetraphylla* N. выделены два новых алкалоида — тетрафиллин (I) и тетрафиллицин (II), а также резерпин (III) и серпентинин (IV). III отделен на основе легкой растворимости его ацетата в $CHCl_3$, а I, II и IV разделены хроматографией на Al_2O_3. Вымыванием C_6H_6 выделен I, смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (7 : 3) — II. Состав I — $C_{22}H_{26}O_4N_2$, т. пл. 220—223° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{28}_D$ —73° (хлф.), —35° (C_5H_5N), pK_a 6,6, нитрат, т. пл. 263—265°. I содержит CCH_3- и 2OCH_3-группы и не содержит NCH_3-групп. ИК-спектр I (в парафиновом масле), как и спектр резерпинина (V) содержит полосы 5,96, 6,14 и 6,22μ, указывающие на наличие в молекуле I групп ненасыщ. сложного эфира и енола. Наличие этих групп подтверждается: получением при омылении I аморфной к-ты, которая при метилировании CH_2N_2 превращается в I; восстановлением I в тетрафиллинол (VI), т. пл. 212—216°, $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 6,05, 6,10μ), в УФ-спектре которого отсутствует максимум 252 *мμ*, связанный с сопряженной системой O = C — C = C. УФ-спектры I и V близки. Авторы считают I стереоизомером V и изорезерпинина. II, $C_{20}H_{26}N_2$, т. пл. 320—322° (из ацетона), $[\alpha]^{27}_D$ +21° (C_5H_5N), II содержит NCH_3- и CCH_3-группы, pK_a 8,5, является единственным алкалоидом *Rauwolfia*, не содержащим кислорода. УФ-спектр близок к спектру аймалина. Приведены кривые УФ-спектров I, II, IV и VI. Л. Н.

22542. Алкалоиды *Rauwolfia heterophylla*. Хокстейн, Муран, Бёгеман (Alkaloids of *Rauwolfia heterophylla*. Hochstein F. A., Murai Kotaro, Boegemann W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3551—3554 (англ.)

Из *Rauwolfia heterophylla* выделены резерпин (I), аймалин (II), серпентин (III), раувольсцин (IV), иохимбин (V), аймалицин (VI) и алкалоид гетерофиллин, который идентичен арицину (VII); последний не обладает снижающим кровяное давление или болеутоляющим действием, свойственным I. 500 *г* сухого корня *R. heterophylla* измельчают, нагревают 12 час. с 3 *л* CH_3OH, фильтруют, остаток промывают 1 *л* CH_3OH. Горячую экстракцию повторяют двумя порциями по

2 *л* CH_3OH. Экстракт концентрируют в вакууме до 300 *мл* и оставляют на 12 час. при 0°. Осадок отделяют, получают сахарозу, выход 1,3%, т. пл. 184,5—185,5°, $[\alpha]_D^{25}$ +68° (*с* 1; вода). Фильтрат концентрируют в вакууме, получают 40 *г* в-ва, растворяют в 100 *мл* CH_3OH и смешивают с 200 *мл* 5%-ной CH_3COOH, экстрагируют гексаном (2 × 250 *мл*). Кислый р-р охлаждают до 5° и подщелачивают до pH 10, отделяют осадок, 8,5 *г*; экстракцией маточного раствора $CHCl_3$ получают дополнительно 0,5 *г*, выход 1,8%. Неочищ. алкалоиды растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$, экстрагируют 5%-ной CH_3COOH (4 × 100 *мл*). Хлороформный р-р промывают 5%-ным NH_4OH, концентрируют, получают 2 *г* — фракция **а** (**I**, **VI**, **VII**). Кислый р-р охлаждают, подщелачивают до pH 7,5, осадок отделяют, 3,1 *г* — фракция **б** (**II**, **IV**, **V**). Фильтрат от фракции **б** подщелачивают до pH 10,5, экстрагируют $CHCl_3$, получают 2 *г* — фракция **в** (**III**). Фракцию **а** растирают 3 раза с 20 *мл* эфира, отделяют 1 *г* порошка, который растворяют в 10 *мл* теплого абс. спирта, фильтруют; при охлаждении выделяют 0,175 *г* загрязненного **I**, который очищают растворением в C_6H_6 и кристаллизацией из CH_3OH-C_6H_6, выход 0,03%. Промывной эфир и спирт. маточный р-р от **I** соединяют, упаривают досуха, соединяют с 15 *г* подобного в-ва, выделенного из 5 *кг* корня. Хроматография на бумаге показывает следы **I** и присутствие трех других алкалоидов. Смесь хроматографируют на Al_2O_3 из C_6H_6, вымывание производится C_6H_6 и C_6H_6 с увеличивающимся содержанием CH_3OH (1, 2, 5, 10%). Выделяют 0,5 *г* неочищ. **VII**, 1,6 *г* неочищ. **VI**. Очищают **VI** кристаллизацией, а **VII** в виде диацетата, т. пл. 152—155° (из CH_3OH-CH_3COOH), $[\alpha]_D^{25}$ —69° (хлф.), разбавляют водой до помутнения, получают **VI**, выход 0,005%, т. пл. 262,5—263° (из бзл.-CH_3OH) в вакууме, $[\alpha]_D^{25}$ —59° (*с* 0,5; хлф.); хлоргидрат, т. пл. 270—280° (разл.), 295—296° (разл.) в вакууме. **VII**, выход 0,0042%, т. пл. 186,5—187,5° (из CH_3OH) и *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{25}$ —89° (*с* 1, хлф.), —66° (*с* 1; пиридин); УФ-спектр (в сп.) $\lambda_{макс}$ 228 *мμ* (lg ε 4,52), 280 *мμ* (lg ε 3,98), $\lambda_{мин}$ 265 *мμ* (lg ε 3,85). Нитрат **VII**, т. пл. 258,1—259,5° (разл., из 85%-ного CH_3OH); пикрат, т. пл. 213—215° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 239—241° (разл.); оксалат, т. пл. 233—235° (разл.); тартрат, т. пл. 197—200° (разл.). 21 *г* фракции **б** из 5 *кг* корня растворяют в 250 *мл* $CHCl_3$, промывают буферным р-ром фосфата, pH 8. Из буферного р-ра выделяют 1 *г* в-ва, из которого получают 0,3 *г* **III**. Р-р $CHCl_3$ экстрагируют 5%-ной щавелевой к-той (4 × 100 *мл*). Кислый р-р выдерживают 2 часа при 0°. Отделяют оксалаты **IV** и **V**, (1,9 *г*) и соединяют с последующей фракцией этих алкалоидов. Фильтрат подщелачивают до pH 10, экстрагируют $CHCl_3$. Р-р в-в в $CHCl_3$, 100 *мл*, промывают 0,2 *М* буферным р-ром фосфат-цитрат, pH 6,6, поддерживая pH прибавлением лимонной к-ты. Смолу отделяют; $CHCl_3$ — буферный р-р подвергают противоточному распределению (25 теор. тарелок). Хроматография на бумаге показывает наличие **IV** и **V** (2—4-я пробирки); **II** (14—21-я пробирки). Из 2—4-й пробирок изолируют кристаллический оксалат смеси **IV** и **V**. Из оксалата выделяют основание, из которого получают 0,29 *г* пикрата **IV**, т. пл. 191—195°, выход 0,015%. Из маточного р-ра от пикрата **IV** получают **V**, выход 0,01%. Из 14—22-й пробирок получают **II**, выход 0,01%, т. пл. 157—160° (из CH_3OH). 2 *г* фракции **в** растворяют в 5 *мл* абс. спирта, получают **III**, выход 0,15%, т. пл. 153—154° (разл., из сп.); хлоргидрат, т. пл. 247—249° (разл.), $[\alpha]_D^{25}$ +181° (*с* 1; водн.). Исследован экстракт из листьев и ветвей *R. heterophylla*. Хроматография на бумаге показывает наличие алкалоидов, идентичных выделенным из корней. Хроматография на бумаге производится при использовании следующих р-рителей: 1) вода в атмосфере паров воды + + CH_3COOH: 2) C_6H_6-циклогексан (1 : 1) на бумаге, пропитанной формамидом; 3) C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) на бумаге, пропитанной формамидом. Полученные результаты сведены в таблицу (перечисляются алкалоид, R_f в системах 1, 2, 3): **V**, 0,45; 0,03; 0,40; **IV**, 0,55, 0,08, 0,62; **I**, 0,20, 0,41, 0,9; **VI**, 0,18, 0,67, 0,9; **VII** 0,27, 0,83, 0,9; **III**, 0,13, 0,0, 0,0; **II**, 0,60, 0,0, 0,15; сарпагин (**VIII**) 0,40, 0,0, 0,0; рециннамин (**IX**) 0,0—0,18, 0,38, 0,9; папаверин (**X**) 0,52, 0,70, 0,9; наркотин (**XI**) 0,56, 0,82, 0,9; тебаин (**XII**) 0,50, 0,22, 0,9. Алкалоиды **VIII**—**XII**, если и присутствуют в исследованном растении, то в конц-иях <0,001% (на сухое растение). Ю. М.

22543. *Цис*-сопряжение циклов *D* и *E* в резерпине. **Ван-Тамелен, Ханс, Сибрасс, Олдрич** (The *D*/*E cis*-ring juncture of reserpine. Van Tamelen Eugene E., Hance Paul D., Siebrasse Kenneth V., Aldrich Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3930 (англ.)

Цис-сопряжение циклов *D* и *E* в алкалоиде *Rauwolfia* — резерпине доказано пространственно направленным синтезом родственного соединения — 11-метоксиаллоиохимбана (*dl*-резерпана) (**I**). 6-метоксииндол превращают в метосульфат 6-метоксиграмина, из которого получают 6-метоксииндолацетонитрил; последний превращают в 6-метокситриптамин (**II**) (Akabori S., Saito K., Ber., 1930, **B 63**, 2245). При алкилировании **II** этиловым эфиром *dl*-*цис*-2-бромметилциклогексилуксусной к-ты (РЖХим, 1955, 49040) получают лактам *dl*-*цис*-N-(β-3′-индолилэтил)-2-аминометилциклогексилуксусной к-ты (**III**) в виде сольвата с C_6H_6, т. пл. 72,5—74°. **III** нагревают с $POCl_3$ в C_6H_6 и продукт р-ции восстанавливают над Pt, получают **I**, т. пл. 209—210° (из CH_3OH). ИК-спектр **I** совпадает со спектром оптически активного резерпана (**Ia**), полученного восстановлением резерпона (**IV**). Н. Ш.

I, Ia R = R′ = H; IV R + R′ = O

22544. О строении изораухимбина. **Ла-Ир, Гутарель, Жано, Гофман** (Sur la constitution de l'isorauhimbine. Le Hir A., Goutarel R., Janot M.-M., Hofmann A.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2161—2165 (франц.; рез. англ.)

Продолжено описанное ранее исследование алкалоида изораухимбина (**I**) из корней *Rauwolfia serpentina* Benth. и изучение его структуры (РЖХим, 1955, 16460, 43119). Дегидрированием 200 *мг* **I** с 200 *мг* Se при нагревании (5 мин., 300°) получено последующим извлечением бензолом и сублимацией: а) при 180°/0,01 *мм* 34 *мг* йобирина, т. пл. 217° (испр.; из CH_3OH) и 80 *мг* тетрабирина, т. пл. 169—170° (испр.; из CH_3OH), б) при 270°/0,01 *мм* ~ 8 *мг* дегидрокетойобирина (**II**), т. пл. 355° (из CH_3OH); следовательно **I** имеет основной скелет иохимбина и содержит $COOCH_3$-группу в положении 16. Положение OH-группы не установлено,

так как окислением I по Оппенауеру кристаллич. продукта не получено. При ацетилировании I выделено диацетальное производное, после сублимации при 175°/0,01 *мм* т. пл. 202° (испр.). Это указывает на вторичный характер OH-группы. Приведены кривые поглощения в УФ-области и даны $\lambda_{макс}$ для исследованных соединений. О. Т.

22545. Алкалоиды *Picralima nitida*, Stapf, Th. H. Durand. Часть II. Исследование строения псевдоакуаммигина. Робинсон, Томас (The alkaloids of *Picralima nitida*, Stapf, Th. and H. Durand. Part II. Some investigations concerning the structure of *pseudo*-akuammigine. Robinson Robert, Thomas A. F.), J. Chem. Soc., 1954, Oct. 3522—3526 (англ.)

Предлагается ф-ла для псевдоакуаммигина (I), $C_{22}H_{26}O_3N_2$, алкалоида *Picralima nitida*. ИК-спектр I указывает на отсутствие OH- и NH-группы, на присутствие 1,2-дизамещенного бензольного ядра и $-COOCH_3$, не гидролизуемую спирт. р-ром KOH. I восстанавливается $LiAlH_4$ в псевдоакуаммигол (II), что подтверждает присутствие сложноэфирной группы. УФ-спектр I и II (приведены кривые) сходен со спектром дигидроиндола. I легко образует зеленое нитрозопроизводное, характерное для диалкилзамещ. *n*-нитрозоанилинов. Ни I, ни II не восстанавливаются каталитически и, повидимому, I содержит третий кислород в виде циклич. эфира. ИК-спектр I не показывает поглощения, характерного для виниловых эфиров. Для разделения смеси I и акуаммицина (III), полученный из растения хлороформный р-р оснований экстрагируют рассчитанным кол-вом 0,1 н. HCl для извлечения III. Выделяют III, т. пл. 166—168° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{18}$ —660°. I, т. пл. 165° (из бзл.-петр. эф. или из водн. сп.), $[\alpha]_D^{18}$ —35° (*c* 1,2; сп.), pK_a 7,35; иодгидрат, т. пл. 216° (разл., из водн. ацетона, содержащего следы дитионита натрия), $[\alpha]_D^{19}$ —9° (*c* 1,4; сп), —4° (*c* 1,8; ацетон); хлоргидрат, т. пл. 215—220° (разл., из воды или из сп.), $[\alpha]_D^{19}$ —23°; (*c* 1,2; сп.); бромгидрат, т. пл. 185° (из воды), $[\alpha]_D^{19}$ —23°; перхлорат, т. пл. 196° (из воды); оксалат, т. пл. 166° (из воды). Из 1,8 *г* I и 0,4 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира (2 часа), получают II, т. пл. 201° (из эф.-хлф.), $[\alpha]_D^{18}$ —174° (*c* 2,3; сп.), pK_a 8,22; хлоргидрат, т. пл. 282—284° (разл., из сп.); перхлорат, т. пл. 258—262° (разл., из воды). Р-р 1,2 *г* I в 15 *мл* конц. HCl и 15 *мл* воды нитрозируют 0,3 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды (~5°, 5 мин.). Получают нитрозопсевдоакуаммигин (IV), выход 0,8 *г*, т. пл. 204° (разл., из эф.-петр. эф.). IV поглощает 2 моля H_2, над 10%-ным Pd/C, давая продукт, быстро окисляющийся на воздухе. 0,5 *г* I нитруют смесью 10 *мл* конц. HNO_3 и 10 *мл* воды при 0°, затем 5 мин., при 20°, получая нитропсевдоакуаммигин, т. пл. 210° (разл., из эф.-петр. эф., или из водн. ацетона). ИК-спектр I (в парафиновом масле) 5,76, 6,23, 13,26 μ; IV 6,25, 13,34 μ. Часть I см. РЖХим, 1955, 29044 О. Т.

22546. Составные части *Rhizoma Nupharis*. 5,6. Укаи, Арата, Охаси (川骨成分の研究.(第5報).(第6報). 鵜飼貞二, 荒田義雄, 大橋力), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 8, 825—828; 829—830 (япон.; рез. англ.)

Сообщение 5. Каталитическое восстановление деоксинуфаридина (I) над Pd/C дает маслянистый продукт, т. кип. 125—145°/3 *мм*, содержащий дигидро-(II) и тетрагидродеоксинуфаридин (III); действием на 26 *г* масла 20 *г* 65%-ной $HClO_4$ получено 18 *г* II, т. пл. 250—254° (разл.; из горячей воды); иодметилат II (IV) не дает депрессии с природным образцом. Фильтрат при нагревании с Na_2CO_3, экстракции эфиром и перегонке дает масло, т. кип. 148°/3 *мм*, дающее с CH_3J N-метилтатрагидродеоксинуфаридин, т. пл. 144°, 0,5 *г* иодгидрата дигидродеоксинуфаридина, 0,5 *г* красного P и 5 *мл* HJ (*d* 1,7) нагревают 5 час., HJ удаляют, остаток обрабатывают $CHCl_3$ и фильтруют для удаления P, фильтрат обрабатывают Na_2CO_3, промывают водой, удаляют $CHCl_3$, в остатке получают 0,45 *г* аподигидродеоксинуфаридиндииодида $C_{15}H_{25}NJ_2$ (V), т. пл. 223° (разл.; из воды). 0,8 *г* V растирают 5 час. в 50%-ном спирте с избытком Ag_2O, фильтруют, спирт из фильтрата отгоняют в вакууме, в остатке получают оксиаподигидродеоксинуфаридинен (VI), т. кип. 140—180°/3 *мм*. При каталитич. восстановлении в спирте над Pd/C (3 *мл* 2%-ного $PdCl_2$ и 0,3 *г* C) 0,2 *г* VI поглощают 1 моль H_2 и дают 0,2 *г* гидроксилаподигидродезоксинуфаридина (VII), т. кип. 110—130°/3 *мм*; VII·$HClO_4$, $C_{15}H_{26}NO_5Cl$, т. пл. 264° 20 *г* IV, 20 *г* красного P и 20 *мл* HJ (*d* 1,7) нагревают 10 час., HJ удаляют в вакууме, остаток обрабатывают 50 *мл* спирта и осадок отфильтровывают, получают 13,5 *г* α-аподигидродеоксинуфаридин-иодметилата (VIII), т. пл. 210° (разл.; из CH_3OH). От фильтрата отгоняют спирт и получают 8,3 *г* β-изомера VIII (IX), т. пл. 188—189° (разл.; сп.-этилацетата, 1:1); иодметилат α-аподигидродеоксинуфаридиндииодида $C_{16}H_{28}NJ_3$ (VIIIa), т. пл. 210°, $[\alpha]_D$ —12,6°; β-изомер VIIIa (IXa), т. пл. 189°, $[\alpha]_D$ + 0,56°. При каталитич. восстановлении Pd/C (5 *мл* 2%-ного $PdCl_2$ и 0,5 *г* C) и 4 *г* KOH в 250 *мл* CH_3OH 4 *г* VIII поглощают 270 *мл* H_2; продукт р-ции фильтруют, фильтрат обрабатывают CO_2, отфильтровывают K_2CO_3, CH_3OH отгоняют в вакууме; осадок экстрагируют эфиром, в остатке получают 1,2 *г* иодметилата аподигидродеоксинуфаридина $C_{16}H_{30}NJ$ (X), т. пл. 247° (разл.; из ацетона); из эфирного экстракта получают N-метилапотетрагидродеоксинуфаридин (XI), т. кип. 110—120°/2 *мм*; иодметилат $C_{17}H_{34}NJ$, т. пл. 152—152,5°. 1,3 *г* X в 26 *мл* 50%-ного CH_3OH перемешивают 3 часа при ~20° с 10 *г* Ag_2O, продукт р-ции фильтруют, фильтрат перегоняют в вакууме, получают 0,6 *г* N-метилапотетрагидродеоксинуфаридинена (XII), т. кип. 150—170°/28 *мм*; при каталитич. восстановлении в 25 *мл* CH_3OH над Pd/C 0,35 *г* XII поглощают 1 моль H_2; CH_3OH удаляют, остаток подщелачивают Na_2CO_3, встряхивают с эфиром, экстракт после перегонки дает 0,34 *г* XI, т. кип. 130—160°/5 *мм*; иодметилат, т. пл. 160—162°. При аналогичной обработке IXa получают тот же продукт, что и из VIIIa.

Сообщение 6. 0,218 *г* VII·$HClO_4$, 12 *г* $K_2Cr_2O_7$, 12 *г* CrO_3, 30 *мл* воды и 20 *мл* 80%-ной H_3PO_4 кипятят 12 час.; при перегонке продукт р-ции дает 3,03 моля CH_3COOH; подобным же образом X и XI дают 2,68 и 2,97 моля CH_3COOH соответственно. Следовательно, атом O в окисном кольце I связан непосредственно с C-атомом другого кольца; аналогичное окисление дигидрохинина и хлоргидрата кониина дало соответственно 1,06 моля летучих к-т ($C_2H_5COOH + CH_3COOH$, 1 : 4) и 1 моля CH_3COOH.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 17, 10035. K. Kitsuta.

22547. Синтез производных арекаидина. Цукамото, Комори (アレカイジン誘導體の合成. 塚本赳夫, 古森徹哉), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 7, 779—780 (япон.)

Бромгидрат ареколина (I) в CH_3OH обрабатывают Ag_2O, продукт фильтруют, фильтрат сушат Na_2SO_4, оставляют над PCl_5, добавляют смесь CH_3OH и HCl, концентрируют и из остатка получают ареколин-HCl,

выход 63%, иглы, т. пл. 157—158° (из сп.). I гидролизуют кипячением 10 мин. с 3 молями 0,2 н. р-ра $Ba(OH)_2$, удаляют избыток $Ba(OH)_2$ в виде $BaCO_3$, р-р концентрируют в вакууме и из остатка получают Ва-соль, бромгидрата арекаидина (II), т. пл. 249° (разл., из CH_3OH-бзл.). 10%-ный водн. р-р II подкисляют CH_3COOH до рН 5, добавляют $(COOH)_2$, отфильтровывают осадок, фильтрат концентрируют и получают арекаидин-HBr, т. пл. 197° (разл., из CH_3OH-бзл.). К 4 *г* I в 40 *мл* CH_3OH добавляют 4 *г* Ag_2O, отделяют AgBr, фильтрат упаривают досуха с 40 *мл* конц. HCl, повторяют упаривание 3 раза, продукт промывают спиртом и $CHCl_3$ и получают арекаидин-HCl (III), выход 82%, иглы, т. пл. 255° (разл., из CH_3OH); пикрат, т. пл. 187—189°. Р-р 0,5 *г* III в 25 *мл* спирта насыщают HCl, оставляют на 25 час. в запаянной трубке, продукт концентрируют в вакууме и из остатка получают хлоргидрат этилового эфира арекаидина (IV), выход 55%, т. пл. 104—107° (из сп.-хлф.). Из р-ра IV в $CHCl_3$ добавлением эфира и 20%-ного р-ра NaOH получают свободное основание, т. пл. 212—215°, пикрат, т. пл. 134—136°. Аналогично получены хлоргидрат пропилового эфира арекаидина, т. пл. 132—135°, пикрат, т. пл. 103—105°, и хлоргидрат бутилового эфира арекаидина, т. пл. 126—128°.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 12, 7021 c. K. Kitsuta

22548. Синтезы алкалоидов. Сообщение 7. О синтезах амидов тропанового ряда. Штолль, Юккер, Эбнётер (Über Synthesen von Säureamid-artigen Tropanderivaten. 7. Mitteilung über Alkaloid-synthesen. Stoll A., Jucker E., Ebnöther A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 559—570 (нем.)

Для исследования фармакодинамич. свойств синтезированы амиды — производные 3-аминотропана (I), 3-аминопсевдотропана (II), 6-алкокситропана и 6-алкоксипсевдотропана. 10 *г* тропиноноксима (III) в 100 *мл* спирта и 8 *мл* CH_3COOH гидрируют при ~20° и 60 *ат* со скелетным Ni и получают 7,1 *г* смеси (IV), состоящей из 70—80% I и 20—30% II. Из IV с фенилизотиоцианатом образуется N-фенил-N'тропил-(3)-тиомочевина, т. пл. 153—154° (из этилацетата). 15 *г* хлоргидрата 6-метокситропиноноксима (V — основание), т. пл. 216—218° (из эф.-CH_3OH), гидрируют в 100 *мл* CH_3OH со скелетными Ni (~20°, 50 *ат*), фильтрат подкисляют по конго р-ром HCl в CH_3OH, упаривают в вакууме, после обработки кипящим абс. спиртом получают 7,8 *г* дихлоргидрата 6-метокси-3-аминотропана (VI — основание), т. разл. 260°; VI, т. кип. 114—115°/12 *мм*; N-фенил-N'-6-метокситропил-(3)-тиомочевина, т. пл. 134—135° (из этилацетата-эф.). V восстанавливают Na в $C_5H_{11}OH$ при 140°, получают 6-метокси-3-аминопсевдотропан (VII), (изомерный тропан не образуется), выход 57%, т. кип. 117—122°/12 *мм*; N-фенил-N'-6-метоксипсевдотропил-(3)-тиомочевина, т. пл. 183° (из этилацетата). Аналогично из 6-этокситропиноноксима (хлоргидрат, т. пл. 190—191°, из сп.) получен 6-этокси-3-аминопсевдотропан (VIII), выход 47%, т. кип. 124—128°/12 *мм*; N-фенил-N'-6-этоксипсевдотропил-(-3)-тиомочевина, т. пл. 171—172° (из этилацетата); а из III получен II. Добавлением при 0° р-ра 4,0 *г* VIII в 20 *мл* C_6H_6 к 5,0 *г* хлорангидрида никотиновой к-ты в 20 *мл* C_6H_6 через 20 час. при 0° получают 5,6 *г* N-(этоксипсевдотропил-3)-амида никотиновой к-ты, т. кип. 170—180°/0,05 *мм*; дигидрат, т. пл. 80° (разл., из ацетона-эф.); монохлоргидрат, т. пл. 228—231° (разл., из ацетона). К р-ру азида салициловой к-ты в этилацетате (из 7,1 *г* гидразида к-ты в 21 *мл* 2 н. HCl и 3,5 *г* $NaNO_2$) прибавляют при охлаждении 6,5 *г* IV, через 20 час. (4°) выделяют N-(тропил-3)-амид салициловой к-ты $C_{15}H_{20}O_2N_2 \cdot 1/4H_2O$, т. пл. 188—190° (из CH_3OH-ацетона и сп.); хлоргидрат, т. пл. 245—251° (разл., из сп.-эф.). Аналогично из азида бензиловой к-ты и IV получен N-(-тропил-3)-амид бензиловой к-ты $C_{22}H_{26}O_2N_2 \cdot 1/4\ H_2O$, т. пл. 201—202° (из CH_3OH-эф.); хлоргидрат, т. пл. 225—230° (разл., из сп.-эф.). К р-ру 3,4 *г* VII в 15 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 20° р-р 1,4 *г* малонилхлорида в 10 *мл* $CHCl_3$, через 3 часа добавляют 3 *мл* $(C_2H_5)_3N$, получают NN'-(ди-6-метоксипсевдотропил-3)-диамид малоновой к-ты, т. пл. 195—201° (из CH_2Cl_2-ацетона). К р-ру 2,5 *г* $(CH_3)_2NCOCl$ и 3 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют при охлаждении р-р 3 *г* II в 20 *мл* C_6H_6, перемешивают 1 час при ~20°, а затем 3 часа при 80°, получают 2,46 *г* псевдотропил-(3)-диметилмочевины, т. кип. 130—140°/0,03 *мм*, т. пл. 145—146° (из CH_2Cl_2-эф.); хлоргидрат, т. пл. 224° (разл., из хлф.-ацетона). К р-ру 5 *г* II в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют при 50° 10 *мл* 20%-ного р-ра $COCl_2$ в C_6H_6, через 2 часа добавляют еще 5 *мл* р-ра $COCl_2$ и еще через 2 часа осадок отфильтровывают, выделяют 3,18 *г* ди-(псевдотропил-3)-мочевины, т. пл. 200—210° (разл., из ацетона); дихлоргидрат, т. разл. >330° (из CH_3OH-эф.). 2,5 *мл* C_2H_5OCOCl прибавляют к 3,7 *г* VIII и 2,5 *мл* $(CH_3)_3N$ в 30 *мл* C_6H_6 при 0°, через 20 час. получают 4,5 *г* этилового эфира N-(6-этоксипсевдопропил-3-)-карбаминовой к-ты, т. кип. 175—179°/12 *мм*, т. пл. 73—74° (из гексана). Так же получены следующие в-ва: N-(тропил-3)-амид никотиновой к-ты, т. пл. 122—123°, дихлоргидрат; т. пл. 230—250° (разл., из CH_3OH-эф.); хлоргидрат этилового эфира N-(тропил-3)-карбаминовой к-ты $C_{11}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, т. пл. 211—214° (разл., из сп.-эф.); ди-(тропил-3)-мочевина, т. пл. 220—230° (разл., из CH_3OH-эф.); дихлоргидрат, т. пл. > 300° (из CH_3OH-эф.); N-(псевдотропил-3)-амид никотиновой к-ты, т. пл. 195—196° (из CH_3OH-эф.); хлоргидрат N-(псевдотропил-3)-амида салициловой к-ты, т. пл. 258—264° (разл., из CH_3OH-эф.); N-(псевдотропил-3)-амид бензиловой к-ты, т. пл. 210—211° (из CH_3OH-эф.); хлоргидрат, т. пл. 250—252° (разл., из CH_3OH); NN'-[ди-(псевдотропил-3)]-диамид малоновой к-ты, т. пл. 258—264° (разл., из CH_3OH-эф.); дихлоргидрат, т. пл. >250° (разл., из CH_3OH); этиловый эфир N-(псевдотропил-3-)карбаминовой к-ты, т. пл. 93—94° (из гексана); хлоргидрат, т. пл. 240—241° (из CH_3OH-эф.); N-(6-этоксипсевдотропил-3)-амид салициловой к-ты, хлоргидрат $C_{17}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, т. пл. 105—108° (разл., из сп.-эф.); N-(6-этоксипсевдотропил-3)-амид бензиловой к-ты, т. пл. 164—166° (из ацетона-эф.); хлоргидрат, т. пл. 214—216° (разл., из CH_3OH-эф.). Сообщение 6 см. РЖХим, 1955, 29048.

В. З.

22549. Щелочное разложение иодметилата гомопсевдопельтьерина. Мейнуолд, Коскенкила (The base degradation of homopseudo pelletierine methiodide. Meinwald J., Koskenkyla M.), Chemistry and Industry, 1955, № 17, 476—477 (англ.)

Установлено, что при нагревании иодметилата гомопсевдопельтьерина, (10-азабицикло-[4, 3, 1]-деканона-8) (I) с гидратом окиси бария образуется смесь ненасыщ. бициклич. кетонов, повидимому, гидринден-7-он-5 (II) и гидринден-6-он-5 (III), которая при гидрировании дает гидринданон-5 (IV). Обсуждается возможный механизм р-ции. При перегонке с паром суспензии I в 20%-ном р-ре $Ba(OH)_2$ получена смесь ненасыщ. кетонов. Фракция, т. кип. 77°/3,8 *мм*, обогащена II ($\lambda_{макс}$ 5,86 μ); фракция, т. кип. 81—82°/3,8 *мм*,— III ($\lambda_{макс}$ 228—229 *mμ*, lg ε 3,90, $\lambda_{макс}$ 5,98 μ). После поглощения 1 моля H_2 над Pt (из PtO_2) смесь II и III дает IV.

Е. Ц.

22550. Синтезы каротиноидов. XV. Кристаллический *d*, *l*-α-каротин. Эйгстер, Каррер (Carotinoidsynthesen XV. Kristallisiertes *d*, *l*-α-Carotin.

14*

Eugster C. H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 610—612 (нем.)

Описано выделение чистого кристаллич. *d, l*-α-каротина (**I**). 25 *г* смеси 3-метил-6-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)-гексен-5-ин-1-ола-4 и его Δ^2-циклогексенового аналога (см. сообщение **XIV**, РЖХим, 1955, 31760) в 200 *мл* эфира переводят при помощи вычисленного кол-ва C_2H_5MgBr в соответствующие димагниевые соединения, добавляют в течение 5 мин. при кипении р-р 6,8 *г* октен-4-диона-2,7 в 40 *мл* толуола, кипятят смесь 2 часа и оставляют на 1 час. Хроматографированием продукта на Al_2O_3 выделяют 20 *г* тетраола, который избирательно гидрируют в C_6H_6 или диоксане в присутствии катализатора Линдлара (Helv. chim. acta, 1952, **35**, 445). Дегидратацию продукта гидрирования проводят кипячением 50 *мл* его 4%-ного р-ра в толуоле с 200 *мг* *n*-$C_7H_7SO_3H$ в течение 70 сек. Смесь нейтрализуют избытком триэтиламина, изомеризуют иодом и после обычной обработки выделяют смесь α- и β-каротина хроматографированием на Al_2O_3. Из 350 *мг* полученной смеси при повторном хроматографировании выделяют **I**, выход 50 *мг*, т. пл. 159—160° (из CS_2-*изо*-C_3H_7OH и из толуола-CH_3OH). Приведена кривая УФ-спектра **I**. М. Б.

22551. **Синтезы каротиноидов. XVI. Стереоизомерные 1,3,7,12,16,18-гексафенилоктадеканонаены.** Циглер, Эйгстер, Каррер (Carotinoid-synthesen XVI. Stereoisomere 1,3,7,12,16,18-Hexaphenyloctadeca-nonaene. Ziegler H. H. von, Eugster C. H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 613—638 (нем.)

Описан синтез *цис*- и *цис-транс*-форм 1,3,7,12,16,18-гексафенилоктадеканонаена (**I**). Димагниевая соль 1,3-дифенилгексен-1-ин-5-ола-3 (**II**), приготовленного из бензальацетофенона (**III**) и пропаргилмагнийбромида (**IV**), при р-ции с 1,4-дибензоилбутеном-2 (**V**) образует 1, 3, 7, 12, 16, 18-гексафенил-октадекадиин-13-триен-1, 9, 17-тетраол-3, 7, 12, 16 (**VI**) в виде смеси *мезо*- и рацемич. форм. При дегидратации **VI** выделены углеводороды, которым авторы приписывают ф-лы $C_6H_5CH=CHC(C_6H_5)=CHC\equiv CC(C_6H_5)=CHCH=CHCH=C(C_6H_5)C\equiv CCH=(CC_6H_5\text{-}CH=CHC_6H_5$ (**VII**), $C_6H_5CH=CHC(C_6H_5)=CHC\equiv CC(C_6H_5)=CHCH=CHCH=C(C_6H_5)CH=C=C=C(C_6H_5)CH=CHC_6H_5$-(**IIIV**) и $C_6H_5CH=CHC(C_6H_5)=C=C=CHC(C_6H_5)=CHCH=CHCH=C(C_6H_5)CH=C=C=C(C_6H_5)CH=CHC_6H_5$ (**IX**). При частичном гидрировании **VII**, **VIII** и **IX** в присутствии катализатора Линдлара (**X**) (Lindlar, Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446) получены следующие формы **I**: *транс*-(**Ia**), т. пл. 164—169,1°, *цис*-(**Iб**), т. пл. 85,4—88,7°, *цис*-(**Iв**), т. пл. 81,3—85,4°, *цис*-(**Iг**), т. пл. 78,6—81,1°, *цис*-(**Iд**), т. пл. 136,8—138,8°, а также углеводороды с т. пл. 163—169° (**XI**) и т. пл. 91—96° (**XII**), являющиеся, по предположению авторов, моноацетиленовыми производными. Приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ для **Ia** и **XI**. Факт незначительного сдвига $\lambda_{\text{макс}}$ **Ia** на 10—15 *mμ* по отношению к $\lambda_{\text{макс}}$ 1,18-дифенил-3, 7, 12, 16-тетраметилоктадеканонаена указывает на отсутствие компланарности в молекуле **I**. Как и другие *цис*-каротиноиды, **Iб**, **Iв**, **Iг** и **Iд** обладают нехарактерными спектрами поглощения и при действии иода превращаются в полную *транс*-форму, наряду с которой образуются и изомерные *цис*-формы, спектры поглощения которых указывают на их принадлежность к пространственно незатрудненному *цис*-типу. **V** синтезируют восстановлением (Zn и CH_3—COOH) 1,4-дибензоилбутадиена (**XIII**), т. пл. 189—190°, $\lambda_{\text{макс}}$ 307,5 *mμ* (lg ε 4,48), который получают по р-ции Фриделя — Крафтса из хлорангидрида муконовой к-ты и C_6H_6. К р-ру 0,154 моля **III** в 100 *мл* эфира добавляют в течение 30 мин. **IV** (из 0,1896 моля Mg и 0,1728 моля бромистого пропаргила), кипятят 1 час и разлагают льдом и 2н. H_2SO_4. Выделенные из эфирного р-ра 37 *г* масла растворяют в 25 *мл* абс. CH_3OH, кипятят 1 час с 37 *мл* лед. CH_3COOH и 7 *г* реактива Жирара Р. Смесь разлагают р-ром 22,2 *г* NaOH, экстрагируют эфиром и выделяют **II**, выход (неочищ.) 33 *г*, т. кип. 135—160° (т-ра бани)/0,02 *мм*. К р-ру 0,0206 моля **II** в 30 *мл* абс. эфира прибавляют в течение 2 час. при кипении эфира р-р 0,0412 моля C_2H_5MgBr (из 6,5 *г* Mg) в эфире, кипятят 1 час, добавляют (20 мин.) р-р 0,00825 моля **V** в 150 *мл* C_6H_6, перемешивают 1 час при 50° и разлагают смесь льдом и 2 н. H_2SO_4. Продукт р-ции хроматографируют (в C_6H_6) на Al_2O_3 или смесью эфир-CH_3OH (1 : 3) вымывают **VI**, выход 68,5%. В аналогичном опыте с неперегнанным **II** выход **VI** составлял 65%, а при проведении конденсации в присутствии $CuCl_2$ **VI** получили с выходом 41,5%. При хранении в эфирном р-ре в течение 4 месяцев **VI** кристаллизуется, т. пл. 135—139° (из водн. ацетона). К р-ру 2,10 *г* **VI** в 40 *мл* толуола приливают при 60° р-р 350 *мг* *n*-$C_7H_7SO_3H$ в 10 *мл* кипящего толуола и через 3 мин. встряхивают с 20 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$ и 130 *мл* смеси C_6H_6-петр. эфир (3 : 2). Из органич. слоя выделяют **VII**, выход 272,1 *мг*, т. пл. 189,8—191,6° (из метилциклогексана), $\lambda_{\text{макс}}$ 519 *mμ*. При хроматографировании маточного р-ра на Al_2O_3 выделяют **IX**, выход 47,3 *мг*, т. пл. 211,7—212,5° (из сп.-CS_2), $\lambda_{\text{макс}}$ 525 *mμ* (в бзл.), и **VIII**, выход 190,6 *мг*, т. пл. 159, 3—159,7° (из CS_2-сп.), $\lambda_{\text{макс}}$ 522 *mμ*. Частичное гидрирование **VII**, **VIII** и **IX** проводят в диоксане, в присутствии **X**, по возможности в темноте. 89,808 *мг* **VII** гидрируют с 300 *мг* **X** в 10 *мл* диоксана до поглощения 3 молей H_2 (3 часа). После обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют: незначительное кол-во **Ia**; 1 *мг* **XI**, $\lambda_{\text{макс}}$ 522, 486 *mμ* (после добавления J_2 $\lambda_{\text{макс}}$ 534, 496, 465 *mμ*); 6 *мг* **Iв**, $\lambda_{\text{макс}}$ (после добавления J_2) 533, 494, 462 *mμ*; 8 *мг* **Iг**, $\lambda_{\text{макс}}$ (после добавления J_2) 535, 498, 467, 434 *mμ*; 16 *мг* **Iд** $\lambda_{\text{макс}}$ (после добавления J_2) 535, 498, 467, 434 *mμ*. При аналогичном гидрировании 26,89 *мг* **VIII** в 10 *мл* диоксана с 250 *мг* **X** (85 мин., 2,5 моля H_2) и хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 получают: 0,5 *мг* **XII**, $\lambda_{\text{макс}}$ 526, 489, 457 *mμ* (после добавления J_2 $\lambda_{\text{макс}}$ 528, 491, 456 *mμ*) 1 *мг* **Iб**, $\lambda_{\text{макс}}$ (после обработки J_2) 532, 493, 460 *mμ*, 1,5 *мг* **Iв** и 11 *мг* **Iд**. При гидрировании 62,9 *мг* **VIII** (в два приема) соответственно, кроме **XII**, выделено: 9 *мг* **Iб**, 5 *мг* **Iв**, 3 *мг* **Iг** и 24 *мг* **Iд**. 100 *мг* **X** восстанавливают водородом в 10 *мл* диоксана и добавляют 24,91 *мг* **IX**. Для ускорения процесса (замедленность гидрирования в данном опыте, по мнению авторов, является следствием применения диоксана, сохранявшегося длительное время в ампуле) добавляют 150 *мг* **X**, гидрируют 85 мин. (2,38 моля H_2) и после обычной обработки выделяют 1,5 *мг* **Iб**, 1 *мг* **Iг** и 10 *мг* **Iд**. Р-р 20 *мг* **Iб** и 2 *мг* J_2 в 8 *мл* абс. C_6H_6 освещают (240 *вт*) в течение 2 час. при 20°, встряхивают с р-ром $Na_2S_2O_6$, органич. слой упаривают досуха в вакууме при 40° и хроматографируют на Al_2O_3. Р-р, полученный при вымывании смесью C_6H_6-CH_3OH (9 : 1), упаривают досуха в вакууме при 40°, остаток растворяют в CS_2, фильтруют, добавляют абс. спирт, упаривают до начала кристаллизации выделяют следующие *цис*-формы **I** (указаны т. пл. в °С, выход в *мг*, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мм*) 82,7—91,7, 3,2, 532, 404, 461; 78,6—86,7, 0,5, 528, 491 (после обработки J_2 530); 75,6—84,2, 1,3, 532, 495, 461 (после обработки J_2 533, 496, 461); 75,6—84,7, 3,5, 530, 495; 87,7—98,2,5. Из 25,06 *мг* **Iв** в 10 *мл* C_6H_6 и 2,5 *мг* J_3 аналогично получают 1 *мг* **Ia**, $\lambda_{\text{макс}}$ 535, 497, 466, 434 *mμ*, и *цис*-формы **I** (указаны т. пл. в °С, выход в *мг*, $\lambda_{\text{макс}}$ в *mμ*): 79,5—93, 5,8,

533, 496, 463 (после обработки J_2 531, 492, 459); 79,5—88,5, 0,7, 535, 497, 465; 435; 83,5—93, 3,7, 528, 487; 92,5—100,7, 5,3 (после добавления J_2 528, 490, 491). Из 5 *мг* Iг в 4 *мл* C_6H_6 выделяют (после обработки 0,5 *мг* J_2) 1,2 *мг* Iа и *цис*-формы I (указаны т. пл. в °С, выход в *мг*, $\lambda_{макс}$ в *м*μ): 138—142, 0,8, 533, 494, 461, 431 (после обработки J_2 534, 495, 462, 434); 54—56, 0,15, 533, 494, 463 (после обработки J_2 534, 498, 466, 436); 54—57, 0,45 (после добавления J_2) 534, 498, 466, 437. Из 50,4 *мг* Iд в 20 *мл* C_6H_6 и 5 *мг* J_2 при 45° получают: 9,2 *мг* Iа и *цис*-формы I (указаны т. пл. в °С, выход в *мг*, $\lambda_{макс}$ в *м*μ): 81,6—86,5, 1,9, 531, 503, 471; 145—149, 4,6 (идентичен в-ву с т. пл. 138—142° из опыта с Iг); 74,1—78,1, 3,3, 530, 495, 466, 436 (после обработки J_2 532, 498, 468, 440); 75,1—79,6, 2,5, 530, 495, 465 (после обработки J_2 534, 497, 469, 439); 67,5—75, 5,4, 465, 437 (после обработки J_2 469, 440). $\lambda_{макс}$ определены в C_6H_6. Приведены также кривые УФ-спектров VII, VIII, IX и *цис*-изомеров I в циклогексане.

М. Б.

22552. Синтетические окситоцины. V. Производные хинина. Паувелс, Велдстра (Synthetic oxytocics. V. Quinine derivatives. Pouwels H., Veldstra H.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 6, 795—804 (англ.)

Изучалась связь между строением производных хинина (I), хинидина (II), цинхонина (III), цинхонидина (IV) и их маточным действием. Обычным восстановлением 9-хлор-9-дезоксипроизводных, при синтезе которых PCl_5 был заменен $SOCl_2$, получены 9-дезоксиоснования; их испытание показало, что замена OH-группы водородом, приводящая к соединениям, структурно более близким к 3-(пиперидил-2-метил)-индолам (которые можно рассматривать как продукты разрыва кольца *C* в дигидропроизводных алкалоидов спорыньи), не усиливает маточного действия. К р-ру 2,41 моля монохлоргидрата I в 5,6 *л* $CHCl_3$ прибавляют 7,23 моля $SOCl_2$ (кипячение 5 час.), осадок растворяют в 4 *л* воды, подщелачивают 25%-ным NH_3, извлекают C_6H_6; высушенный экстракт сгущают до 2 *л*; выход 9-хлор-9-дезоксихинина 85%, т. пл. 149,5—150,5° (из C_6H_6). К р-ру 1 моля безводн. монохлоргидрата II в 2 *л* $CHCl_3$ быстро прибавляют 2 моля $SOCl_2$ (кипячение 4 часа); выход 9-хлор-9-дезоксихинидина 90%, т. пл. 132—133° (из C_6H_6). Из 0,726 моля монохлоргидрата III в 1 *л* $CHCl_3$ и 3,3 моля $SOCl_2$ (кипячение 7,5 час.) получен 9-хлор-9-дезоксицинхонин, выход 50%, т. пл. 71,5° (из 70%-ного сп.). Из 0,333 моля монохлоргидрата IV и 1,72 моля $SOCl_2$ (кипячение 33 часа) получен 9-хлор-9-дезоксицинхонидин, выход 51%, т. пл. 106,5—108° (из C_6H_6). После обработки 9-хлор-9-дезоксиоснований восстановленным железом и разб. H_2SO_4 (50 час.) с последующим подщелачиванием (Na_2CO_3), извлечением взвеси бензолом, упариванием и извлечением остатка кипящим петр. эфиром получены следующие 9-дезоксиоснования: 9-дезоксихинин (V), выход 82%, т. пл. 100—102° (из C_6H_6) (при осаждении ацетонового р-ра V водой (0°) выпадает дигидрат, т. пл. 49,2—49,9°; устойчив на воздухе, в вакуум-эксикаторе расплывается); 9-дезоксихинидин (VI), выход 50%, т. пл. 82° (из 70%-ного сп.), 9-дезоксицинхонин (VII), выход 32%, т. пл. 90—91° (из C_6H_6, затем из петр. эф.), и 30% различных фракций, плавящихся в пределах от 80 до 88°. После повторной перекристаллизации 9-дезоксицинхонидина (VIII) из C_6H_6, а затем из смеси C_6H_6-петр. эфир (1 : 10) выход 51%, т. пл. 60,5—61,5°. Окислением дезоксиоснований $KMnO_4$ ($CH{=}CH_2 \rightarrow COOH$) получены 4 к-ты (9-дезоксихитенин (IX), -хитенидин (X), -цинхотенин (XI), -цинхотенидин (XII), не обладающие маточным действием. Р-р 0,1 моля безводн. V в 100 *мл* воды и 92 *мл* 4 н. H_2SO_4 окисляют р-ром 58,0 *г* $KMnO_4$ в 1,2 *л* воды (0°). Сухой остаток после выпаривания фильтрата в вакууме (максим. т-ра бани 60—70°) извлекают спиртом, затем CH_3OH. Выход IX 15%, т. разл. 232—233° (из CH_3OH). Из 0,04 моля VI в 50 *мл* воды и 26,5 *мл* 4 н. H_2SO_4 и 16,8 *г* $KMnO_4$ в 400 *мл* воды (максим. т-ра бани 35°) получен X. Спирт. экстракт сухого остатка выпаривают в вакууме, сироп растворяют в 50 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$, выпаривают на холоду, растворяют в CH_3OH и очищают хроматографически на Al_2O_3; выход 15%, т. разл. 235—236° (из CH_3OH). Из 0,1 моля VII в условиях, описанных для IX, получен XI, выход 17%, т. разл. 250° (из 50%-ного сп.). Из 0,1 моля VIII в 100 *мл* воды и 75 *мл* 4 н. H_2SO_4 и 47,4 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды получен XII, выход 29%, т. разл. 248° (из 70%-ного сп. после промывания 96%-ным сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 12886.

Р. Т.

22553. О получении 5-аминодигидродезоксипроизводных хинина и цинхонина. Зымалковский (Über die Darstellung der 5-Amino-dihydro-desoxy-derivate des Chinins und Cinchonins. Zymalkowski Felix), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 70, 303—306 (нем.)

Для введения аминогруппы в дигидродезоксихинин (I) и дигидродезоксицинхонин (II), полученные из дигидрохинина (III) и дигидроцинхонина (IV), I и II переведены в 5-нитрогидродезоксихинин (V) и 5-нитродигидродезоксицинхонин (VI), которые восстановлены $N_2H_4 \cdot H_2O$ (VII) в присутствии скелетного Ni соответственно в 5-аминодигидродезоксихинин (VIII) и 5-аминодигидродезоксицинхонин (IX). При первоначальном введении NO_2- или NH_2-группы в III и IV с последующим удалением OH получены трудноочищаемые продукты. Р-р 4 *г* II и 2,6 *г* KNO_3 в 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 5 час. при 70°, выдерживают 12 час. в холодильнике, смешивают с избытком разб. NH_4OH со льдом и экстрагируют эфиром VI, выход 66%; хлоргидрат, т. пл. 195—199° (сублимир. при 170°) (из ацетона). К 7 *г* I и 35 *мл* HNO_3 ($d > 1{,}52$) при т-ре $< 0°$ прибавляют по каплям 7 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 20 мин. при т-ре $< 0°$, разбавляют ледяной водой, подщелачивают NH_4OH и получают с ~ колич. выходом V, т. размягч. 60°, т. пл. 69° (из 50%-ного сп.). Р-р VI (из 0,7 *г* хлоргидрата VI) в 10 *мл* спирта смешивают с 2 *мл* 80%-ного VII и небольшим кол-вом скелетного Ni, нагревают 45 мин. на водяной бане, отфильтровывают Ni и из теплого фильтрата при смешении с равным объемом воды получают IX, выход 70%, т. пл. 118—120° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]_D^{20} + 148°$ (*c* 1,22; абс. сп.). К р-ру 7 *г* гидрата V в 70 *мл* спирта добавляют 13 *мл* 80%-ного VII и немного скелетного Ni, нагревают на водяной бане до полного разложения VII, отфильтровывают Ni и из сиропообразного остатка обычным способом получают дихлоргидрат VIII (дигидрат), выход 74%, т. размягч. $> 175°$ (из сп.-эф.).

NH_2 CH_2R'; R

VIII R=OCH_3; IX R=H

VIII, IX R'=остаток дигидрохинуклидина

К. Д.

22554. Гомоневрины кокаина, кодеина, никотина и папаверина. Георге (Homoneurinele cocainei, codeinei, nicotinei i papaverinei. Gheorghe Spiridon), Comun. Acad. R. P. Române, 1955, 7, № 5, 821—826 (рум.; рез. русс., франц.)

Реакцией кокаина (I), кодеина (II), никотина (III) и папаверина (IV) с $CH_2{=}CHCH_2Br$ (V) синтезированы соли соответствующих четвертичных оснований, гомоневринов (ГН). Р-р 1 *г* I в 10 *мл* C_6H_6 и 2 *г* V нагревают

(100°) в запаянной трубке 4—5 час., продукт отфильтровывают, промывают многократно C_6H_6, растворяют в спирте, осаждают эфиром бромистый ГН I, т. пл. 186—187°. Аналогично из I *г* II в 15 *мл* C_6H_6 и 1,5 *г* V (100°, 3 часа) получают бромистый ГН II, т. пл. 224—225° (разл.; из сп.). Бромистый ГН II получается также при ~20° в C_6H_6 за 2—3 дня. Из 1 *г* IV в 10 *мл* спирта и 1,5—2 *г* V (100°, 10 час.) получают после стояния бромистый ГН IV, т. пл. 207—208° (разл.; из сп.). Добавлением 4—5 *г* $CH_2=CHCH_2J$ к 1 *г* III получают двуиодистый дигомоневрин III, т. пл. 188—189° (разл.; из сп.). И. А.

22555. Строение тацеттина. Уэнкерт (The structure of tazettine. Wenkert E.), Experientia, 1954, **10**, № 11, 476—480 (англ.; рез. нем.)

На основании литературных данных для тацеттина (I) предложена ф-ла (Ia). Приведена схема, объясняющая образование при гофманском распаде и щел. обработке I наряду с азотсодержащими также не содержащих азота продуктов. В. Р.

22556. Строение α-эритроидина. Годфри, Тарбелл, Бокелхейд (The structure of α-erythroidine. Godfrey John C., Tarbell D. S., Boekelheide V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3342—3348 (англ.)

На основании изучения р-ций расщепления α-эритроидина (I) предложены возможные ф-лы I и продуктов распада I. При восстановлении I $LiAlH_4$ получен α-эритроидинол (II), который при гидрировании со скелетным Ni превращается в дигидро-II (III). При гофманском распаде иодметилата III (IV) образуются *дес*-N-метилдигидро-α-эритроидинол (V). Дальнейший гофманский распад приводит к *дес*-N, N-диметилдигидро-α-эритроиндинолу (VI). При восстановлении VI со скелетным Ni получен дигидро-VI (VII). Наличие в V орто-дизамещ. бензольного ядра подтверждается окислением V до фталевой к-ты. При втором гофманском распаде образуется концевая винильная группа, так как при озонолизе VI образуется CH_2O, а полосы 9,93 и 11,00 μ присутствуют в ИК-спектре VI и отсутствуют в ИК-спектре VII. При восстановлении VI с Pt (из PtO_2) восстанавливаются две двойные связи, повидимому, вторая алифатич. связь является трех-, а не четырехзамещенной. При окислении VII образуются *о*-этилбензойная к-та (VIII). При гофманском распаде иодметилата VII (IX) получен спирт (X), являющийся производным тетрагидрофурана (XI). Последнее следует из сравнения ИК-спектров X (полосы 6,87, 7,31, 8,31, 8,43, 9,11, 9,44 и 11,13 μ) и XI (РЖХим, 1954, 10166). При мягком окислении X образуется кетон, повидимому, имеющий строение (XII); при более энергичном окислении получена VIII. У II, III, V—VII, X и XII сохраняется оптич. активность. Положение в I двойной связи между $C_{(13)}-C_{(14)}$ подтверждается потерей 2C-атомов при окислении X до VIII. Положение карбонила у $C_{(17)}$, а не $C_{(15)}$ следует из тождества УФ-спектров I и II, что указывает на отсутствие сопряжения $C=C-C=O$. III отличен от дигидро-β-эритроидинола, отсюда I не может быть диастереоизомером β-эритроидина. 1,7 *г* II в 400 *мл* абс. спирта гидрируют при ~20° и 1 *ат* над скелетным Ni, после поглощения 1 моля H_2 получают III, выход 67%, т. пл. 148,5—149° (из этилацетата, затем абс. сп.-гексана). IV, выход 87%, т. пл. 194—195° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{25}+128°$ (*c* 0,06; сп.). В качестве побочного продукта образуется в-во $C_{18}H_{28}O_2NJ$, т. пл. 241—242° (из абс. сп.), $[\alpha]_D+107°$ (*c* 0,05; вода), $\lambda_{макс}$ 227 *mμ* (lg ε 4,1). Из IV получают V, выход 89%, т. кип. 160—220°/0,03 *мм*, $[\alpha]_D^{25}+55,2°$ (*c* 0,07; сп.); иодметилат (XIII), выход 63%, т. пл. 220—221° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{27}-7,2°$ (*c* 0,06; вода). I (из 0,5 *г* хлоргидрата), 100 *мл* абс. спирта, гидрирование со скелет-

II X=2-C=C— ; III X=1-C=C— ; VI R=CH=CH₂ ; VII R=C₂H₅ ; X R = CHCH₂OH ; X R = O

ным Ni прекращали после поглощения 1 моля H_2, получен дигидро-I, выход 61%, т. пл. 138,5—139,5° (из гексана-сп.), $[\alpha]_D^{32}+115°$ (*c* 0,5; сп.). Из XIII получен VI, выход 90%, т. кип. 180—210°/0,01 *мм*, $[\alpha]_D^{26}+21,4°$ (*c* 0,06; сп.). 970 *мг* VI в 260 *мг* абс. спирта гидрируют при ~20° и 1 *ат* над скелетным Ni до поглощения 1 моля H_2, выделяют VII, выход 93%, $[\alpha]_D^{25}+19,8°$ (*c* 0,04; сп.); IX, выход 84%, т. пл. 93—94°, $[\alpha]_D^{24}-8,7°$ (*c* 0,05; вода). 287 *мг* VI, 100 *мл* спирта, Pt (из 50 *мг* PtO_2), 1 *мл* конц. HCl гидрируют при ~20° и 1 *ат* до поглощения 2 молей H_2, получают 150 *мг* *дес*-N, N-диметилгексагидро-α-эритроидинола (XIV), т. кип. 150°/0,005 *мм*, $[\alpha]_D^{25}+4,7°$ (*c* 0,06; сп.); в качестве побочного продукта выделено 109 *мг* *дес*-азагексагидро-α-эритроидинола (XV) $C_{15}H_{22}O_2$, т. кип. 150°/0,02 *мм*, $[\alpha]_D^{25}+13,2°$ (*c* 0,009; сп.). X, $C_{15}H_{20}O_2$, т. кип. 80—100°/0,001 *мм*, $[\alpha]_D^{25}+21,9°$ (*c* 0,064; сп.), при взаимодействии с хлорангидридом *n*-фенилазобензойной к-ты образует соответствующий эфир $C_{28}H_{28}O_3N_2$, выход 94%, т. пл. 101—102° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{25}+17,3°$ (*c* 0,02; диэтилкетон), что указывает на присутствие в X OH-группы. 398 *мг* X окислено $KMnO_4$ в XII, выход 70 *мг*, т. кип. 45°/0,001 *мм*, $[\alpha]_D^{25}+7,2°$ (*c* 0,013; сп.). XV получен также из иодметилата XIV при проведении гофманского распада. При т-ре кипения указана т-ра бани. Р. Г.

22557. Синтез и стереохимия каротиноидов. Каррер (Syntheses and stereochemistry of carotenoids. Karrer P.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **A14**, № 4, 166—177 (англ.)

Обзор работ автора и его школы по синтезу каротиноидов. Библ. 20 назв. В. Ш.

22558. Исследование реакций превращения гидрата диацетон-2-кето-*l*-гулоновой кислоты в *l*-аскорбиновую кислоту. Векслер В. И., Шалтыко Г. Е., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 7, 761—765

Исследован механизм превращения гидрата диацетон-2-кето-L-гулоновой к-ты (I) в L-аскорбиновую к-ту (II) при составе реакционной смеси, применяемом в производственных условиях (I + спирт. р-р HCl (газ) в среде $CHCl_3$ или дихлорэтана). Внесены изменения в предложенную ранее схему (Березовский В. М., Стрельчунас Л. И., Ж. общ. химии, 1950, **20**, 2072), так как опыты показали, что при смешении компонентов I подвергается гидролизу с отщеплением

ацетона и образованием 2-кето-L-гулоновой к-ты (**III**); следующие стадии — этерификация **III** и образование из эфира **II**: из гомог. р-ра уже на холоду (быстрее при нагревании ~70°, 15—30 мин.) выделяется густая вязкая масса (так называемая «твердая фаза»), состоящая из этилового эфира **III**, из **II** и главной массы HCl. Высказано предположение, что такое сосредоточение HCl можно частично объяснить растворением его в воде, имеющейся в системе и переходящей в процессе р-ции в «твердую фазу», но основной причиной является наличие сложного эфира, так как по мере образования из него **II** содержание HCl в «твердой фазе» уменьшается. Р. Т.

22559. Образование некоторых аминокислот окислением ацетальдегида феррицианидом калия. Линко (Formation of several amino acids by oxidation of acetaldehyde with potassium ferricyanide. Linko Pekka), Suomen kem., 1955, **28**, № 5—6, 130—131 (англ.)

Хроматографически показано, что при р-ции ацетальдегида (**I**) с феррицианидом калия (**II**) образуется в небольших кол-вах ряд аминокислот: аланин (**III**) (главным образом), треонин (**IV**), глицин (**V**), серин (**VI**), α-аминомасляная аспарагиновая (**VII**) и, возможно, метиласпарагиновая к-ты. К 18,5 *г* **II** в 40 *мл* воды прибавляют 1,3 *г* **I** при 80°, при перемешивании добавляют 4 *г* NaOH в 10 *мл* воды, через 1 час (при 80°) фильтруют и оставляют на 12 час. при ~20°. $K_4Fe(CN)_6$ осаждают $FeCl_3$, а Fe^{3+} удаляют NaOH. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в спирте, пропускают спирт. р-р через амберлит 120 и аминокислоты вымывают 1 н. NH_4OH. Элюаты выпаривают в вакууме досуха, прибавляют 0,5 *мл* воды и 200 *μл* полученного р-ра подвергают двухмерной хроматографии, которая обнаруживает ~50 γ **III**, 15—20 γ **VI** и **V**, 10 γ **IV** и 5—10 γ **VII** и три неизвестных аминокислоты. С. А.

22560. Конфигурация (+)γ-аминовалериановой кислоты. Превращение L-аланина в его винилог. Баленович, Церар (Configuration of (+)-γ-aminovaleric acid. Conversion of L-alanine into its vinylogue. Balenović K., Cerar D.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1631—1632 (англ.)

Предложен метод синтеза (+)-γ-аминовалериановой к-ты (**I**) из L-аланина (**II**), доказывающий принадлежность **I** к ряду L-аминокислот. L-α-фталимидопропионовый альдегид (**III**), полученный из **II**, конденсировался с малоновой к-той; полученная (+)-4-фталимидопентен-2-овая к-та (**IV**) восстанавливалась и гидролизовалась до **I**. Гидразинолизом **IV** с небольшим выходом получается (—)-4-аминопент-2-оновая к-та (**V**), винилог **II**. Конфигурация **III** доказана окислением **III** хромовой к-той при ~20° с образованием N-фталил-L-аланина, выход 99%, т. пл. 150°, $[\alpha]_D^{19}$ —10,5 ± 0,2° (*с* 2,0; сп.). 0,01 моля **III** и 0,02 моля малоновой к-ты в 5 *г* пиридина нагревают 8 час. при т-ре бани 70—75°, прибавляют 5 объемов воды, подкисляют 10%-ной H_2SO_4 до pH 6 и оставляют при 0°; выход **IV** 85%, т. пл. 163° (из сп.), $[\alpha]_D^{17}$ + 10,5 ± 0,8° (*с* 1,13; сп.). 0,01 моля **IV** в 45 *мл* спирта восстанавливают 5 час. над 100 *мг* PtO; выход (+)-γ-фталимидовалериановой к-ты (**VI**) 95%, т. пл. 146°, $[\alpha]_D^{17}$ + 37,5 ± 0,9° (*с* 0,3; сп.). 0,01 моля **VI** кипятят 7 час. с 7 *мл* CH_3COOH и 8 *мл* 47%-ной HJ, оставляют на 12 час. при 0°, фильтруют и выпаривают в вакууме. Осадок растворяют в воде, вновь упаривают, водн. р-р пропускают через амберлит IR-4B; выход **I** 76%, т. пл. 208° (вода; CH_3OH), $[\alpha]_D^{22}$ + + 13,9 ± 0,2° (*с* 0,8; вода), R_f 0,89 (фенол-вода). Р-р 0,016 молей **IV** в 24 *мл* спирта и 0,016 молей 1 *М* спирт. р-ра гидразингидрата перемешивают 2 недели при 25°, фильтруют, упаривают в вакууме досуха, добавляют 45 *мл* воды и CH_3COOH до pH 5,5; через 24 часа фильтруют и упаривают досуха; выход **V** 12%, т. пл. 198° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ — 4,8 ± 0,9° (*с* 1,03; вода), R_f 0,08 (бутанол-вода), 0,74 (фенол-вода). 86 *мг* **V** в 15 *мл* 10%-ной CH_3COOH восстанавливают над 30 *мг* PtO и выделяют частично рацемизованную **I**, выход 100%, $[\alpha]_D^{20}$ + 5,7 ± 0,6° (*с* 1,76; вода). С. А.

22561. Азасерин. Синтетические исследования. I. Мур, Дайс, Николаидес, Уэстленд, Уитл (Azaserine. Synthetic studies. I. Moore James A., Dice John R., Nicolaides Ernest D., Westland Roger D., Wittle Eugene L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 11, 2884—2887 (англ.)

Синтезирован азасерин $N_2CHCOOCH_2CH(NH_2)COOH$ (**I**) (О-диазоацетилсерин), подавляющий рост злокачественных новообразований (см. РЖХим, БХ, 1955, 7767, РЖХим, 1955, 21339, 21340). Карбобензоксисерин (**II**) в р-ции с карбоксиглицилангидридом (**III**) образует О-глицил-N-карбобензоксисерин (**IV**), гидрирование которого и селективное диазотирование приводит к **I**: $CH_2(OH)CH(NHCOOCH_2C_6H_5)COOH$- **II** + $CONHCH_2COO$ (цикл) **III** → $HCl \cdot H_2NCH_2COOCH_2CH(NHCOOCH_2C_6H_5)COOH$ **IV** → $HCl \cdot NH_2CH_2COOCH_2CH(NH_2)COOH$ (**V**) → **I**; **V** в щел. среде перегруппировывается в N-глицилсерин (**VI**), который в кислой среде вновь превращается в **V**. Все соединения получены как для L- так и для DL-серина. DL-**II** получался из 0,42 моля L-серина и 0,46 моля карбобензилхлорида при pH 9,8 и 5—8°; выход 78%, т. пл. 117—119°, $[\alpha]_D^{26}$ + 5,8° (*с* 6; CH_3COOH). 12 *г* DL-**II** в 100 *мл* этилацетата, содержащего 4 *г* HCl, реагируют с 5 *г* **III** 0,3 часа при 60° и ~12 час. при 25°. Смолистый осадок промывают горячим этилацетатом, растворяют в абс. спирте и упаривают в вакууме. Выход DL-**IV** 13 *г* (масло), т. пл. 182—184° (из сп. высаживанием этилацетатом и эф., затем из $CH_3OH{=}C_2H_5OH$), ИК-спектр: 5,67 (COOH), 5,78, (эфирная связь); 5,92 и 6,5 (амид); 13,2 и 14,4 μ (карбобензоксигруппа). 0,105 моля L-**II** в 200 *мл* этилацетата, содержащего 0,21 моля HCl и 0,1 моля **III** нагревают 30 мин. при 50—60° и оставляют на ~12 час. Выпавшее масло растворяют в этилацетате и р-р упаривают в вакууме. Выход L-**IV** 67% (масло). Гидрированием 25 *г* DL-**IV** в 100 *мл* воды (1 *г* Pd-черни, 2 часа, 3 *ат*) получают DL-**V**, выход 54%, т. пл. 159—161° (разл.) 0,067 моля L-**IV** гидрируют над Pd-чернью (2 часа, 2 *ат*). Р-р упаривают, прибавляют абс. спирт и нагревают при 40°, закристаллизовавшееся масло отделяют. Выход L-**V** 37%, т. пл. 161,5° (разл.; из водн. сп.), $[d]_D^{28}$ + 10,4° (*с* 5; вода); снята кривая ИК-спектра L-**V**. Р-р 0,01 моля DL-**V** в 50 *мл* воды оставляют на 12 час. при pH 7,5, затем подкисляют до pH 3,5 и нейтрализуют NH_4OH до pH 7. Упаривают в вакууме, прибавляют абс. спирт, получают DL-**VI**, выход 94%, т. пл. 196—196,5° (разл.; из водн. сп.). К DL-**V** в 30 *мл* воды прибавляют 863 *мг* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды. Через 30 мин. р-р вымораживают и лиофилизируют. Остаток ($c\,\lambda_{\text{макс}}^{H_2O}$ 250 *мμ*, $\varepsilon_{1\,см}^{1\%}$ 152) растворяют в воде и очищают на хроматографич. колонке (15 *г* дарко G-60 и 15 *г* целит 545) с вымыванием 130 *мл* воды и затем 2%-ным водн. ацетоном. Фракция, дающая положительную нингидринную р-цию, вымораживалась и упаривалась в вакууме. Выход DL-**I** 8%, т. пл. 153—155° (разл.; из смеси 1 *мл* пиридина, 1,5 *мл* сп. и 0,3 *мл* воды). DL-**I** проявлял половинную биологич. активность азасерина. 990 *мг*

L-V в 75 *мл* воды встряхивают при 25° с 1,54 *г* $AgNO_2$. Через 15 мин. AgCl отделяют, прибавляют 150 *мг* NaCl и вновь отделяют AgCl, далее аналогично получению DL-I получают L-I, выход 20%, т. пл. 153—155° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]_D^{27}$—0,6±0,6° (*c* 5,0; вода), ИК-спектр и активность идентичны таковым для природного азасерина. 2,4 *г* DL-VI прибавляют медленно при 0° к 38 *мл* 100%-ный H_2SO_4 и оставляют при 25° на 3—5 дней. Охлажд. до 30—40° реакционную смесь прибавляют к абс. эфиру при —30°. Быстро фильтруют, промывают эфиром, растворяют в 50 *мл* воды и прибавляют $Ba(OH)_2$ до pH 4,5 и удаляют $BaSO_4$. При диазотировании образовавшегося DL-V получено 150 *мг* DL-I. Аналогичному превращению подвергнут L-I. С. А.

22562. Азасерин. Синтетические исследования II. Николаидес, Уэстленд, Уитл (Azaserine, synthetic studies. II. Nicolaides Ernest D., Westland Roger D., Wittle Eugene L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 11, 2887—2891 (англ.)

Предложены новые методы синтеза О-глицилсерина (I), являющегося промежуточным соединением в получении азасерина (II). Наилучшие результаты дает взаимодействие N-карбобензоксисерина (III) со смешанным ангидридом N-карбобензоксиглицина (IV) с последующим гидрированием полученного N-карбобензокси-O-(N-карбобензоксиглицил)-серина (V): $HOCH_2CH(NHR)COOH$ III + $RHNCH_2COOCOR'$ VI $\longrightarrow RHNCH_2COOCH_2CH(NHR)COOH$ V $\xrightarrow{H_2,\ Pd}$ I ($R = COOCH_2C_6H_5$). I получен также взаимодействием III с ангидридом или галоидоангидридом α-галоидоуксусной к-ты с последующим замещением галоида на азидную группу или действием на III азидоацетилхлоридом: III + $(XCH_2CO)_2O \longrightarrow XCH_2COOCH_2CH(NHR)COOH$ (VIa,б, где —aX = Cl, бX = Br) $\xrightarrow{NaN_3} N_3CH_2COOCH_2CH(NHR)COOH$ (VII $\xrightarrow{H_2}$ I. К 0,21 моля карбобензоксиглицина и 0,21 моля $N(C_2H_5)_3$ в 300 *мл* CH_2Cl_2 при —5° прибавляют 0,21 моля изовалерилхлорида в 50 *мл* CH_2Cl_2, через 2 часа прибавляют 0,21 моля III и 0,21 моля $N(C_2H_5)_3$ в 200 *мл* CH_2Cl_2 и перемешивают 8 час. при 0°; через 12 час. (25°) прибавляют 0,21 моля $N(C_2H_5)_3$, промывают 400 *мл* воды, упаривают в вакууме, а остаток растворяют в этилацетате (200 *мл*); р-р экстрагируют водой (3×150 *мл*), водн. экстракты подкисляют 2 н. HCl и выпавшее масло экстрагируют этилацетатом (3×150 *мл*); при упаривании выделено L-V (масло), выход 96%. Аналогично получен DL-V, выход 95%, и D-V, выход 100%. 0,2 моля L-V, в 250 *мл* спирта и 180 *мл* 1 н. HCl гидрируют при 3,5 *ат* над 5 *г* 5%-ного Pd/C, L-I·HCl осаждают из упаренного р-ра спиртом, выход 60% (считая на III), т. пл. 163° (разл.), $[\alpha]_D^{26}$ + 11,8° (*c* 5; вода). Аналогично синтезированы DL-I·HCl и D-I·HCl, выход D-I·HCl 30%, т. пл. 160—162° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]_D^{26,5}$ —8,3° (*c* 1,8; вода). При диазотировании L-I (см. сообщение I, пред. реф.) получают 16% L-II, $\lambda_{макс}$ (в воде) 250 *мμ* ($E_{1\,см}^{1\%}$ 1140). К р-ру 0,075 моля D-I в 1,5 *л* воды и льда прибавляют 0,14 моля $NaNO_2$, через 12 час. (25° и pH 4,7—5,2) удаляют растворенные газы в вакууме и пропускают через колонку из 100 *г* дарко G-60 и 100 *г* целит 545; в-во вымывают 2%-ным водн. ацетоном, замораживают и лиофилизируют, выход D-II 13%, т. пл. 153—155° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]_D^{26}$ + 0,4° (*c* 5,57; вода), $\lambda_{макс}$ (в воде) 250 *мμ* ($E_{1\,см}^{1\%}$ 1140). DL-VIa получался двумя методами. 1) К р-ру 0,042 *г* DL-III и 0,055 моля $(CH_2ClCO)_2O$ в 100 *мл* ацетона прибавляют 3,5 часа р-р 0,055 моля $C_6H_5N(CH_3)_2$ в 50 *мл* ацетона, р-р упаривают, остаток промывают 1,2 н. HCl, экстрагируют C_6H_6 и эфиром; вытяжки промывают 1 н. HCl, водой, выход DL-VIa 60%, т. пл. 121—122° (из разб. водн. сп.). В отсутствие амина (кипячение 15 мин. в бензольном р-ре) р-ция проходит на 37%; в р-ре этилацетата и H_2SO_4 выход 3,2%. 2) К 0,042 моля DL-III и 4,6 *г* $N(C_2H_5)_3$ в 150 *мл* этилацетата на холоду прибавляют за 45 мин. 0,05 моля хлорацетихлорида в 50 *мл* этилацетата, перемешивают 30 мин. при 0° и 3 часа при 25°, промывают водой и к этилацетату прибавляют петролейный эфир, выход DL-VIa 52%. Р-ция в диоксане в присутствии $C_6H_5N(CH_3)_2$ идет с тем же выходом; в отсутствие амина в C_6H_6 или этилацетате выход 20—25%. L-VIa получен также двумя методами. 1) Р-ция L-III с ангидридом хлоруксусной к-ты в присутствии $C_6H_5N(CH_3)_2$ (как для DL-III), выход L-VIa 10%, т. пл. 93—96°, $[\alpha]_D^{28}$ + 28,8° (*c* 5; хлф.). 2) Смесь 10 *г* L-III, 10 *г* хлорацетилхлорида и 15 *мл* диметилформамида в 100 *мл* этилацетата оставляют 12 час. при 25°, 6 час. при 40—50° и вновь 12 час. при 25°, выход L-VIa 25%, т. пл. 92—94° (из бзл.). 0,02 моля DL-III, 120 *мл* этилацетата и 8 *г* бромацетилбромида перемешивают 2 часа при 30—32° и слабом вакууме, достаточном для испарения этилацетата; прибавляют 10 *мл* воды и этилацетатный р-р упаривают, выход DL-VIб 70%, т. пл. 109—111° (из бзл.-этилацетата). L-VIб получается в виде масла. В присутствии пиридина выход L-VIб 1,6%, т. пл. 95—97°, $[\alpha]_D^{26}$ + 30,1° (*c* 4,7; хлф.). К 0,014 моля DL-VIб в 100 *мл* диоксана прибавляют 0,035 моля NaN_3 и воду до растворения соли, через 3 дня упаривают, прибавляют воду, подкисляют и экстрагируют C_6H_6 DL-VII, выход 60%, т. пл. 91—92°, (из бзл.). Из L-VIa получено 73% DL-VII. Из 1,0 *г* L-VIa, так же как и из DL-VIб, получают 150 *мг* L-VII, т. пл. 82—84°, $[\alpha]_D^{26}$ + 33,6° (*c* 1,92; хлф.). К 0,08 моля азидоацетата калия в 100 *мл* эфира прибавляют при 0° 0,08 моля $(COCl)_2$ в 20 *мл* эфира, через 12 час. фильтруют, упаривают в вакууме и остаток прибавляют по каплям при 0° к р-ру 0,042 моля DL-III в 70 *мл* метилэтилкетона; прибавляют 3 *мл* C_5H_5N, перемешивают на холоду 2 часа, упаривают в вакууме, прибавляют этилацетат и промывают водой, выход DL-VII 96%. 4,7 ммоля DL-VII в 150 *мл* 50%-ного CH_3OH и 4,7 *мл* 1 н. HCl гидрируют над 0,16 *г* Pd-черни при 3 *ат*, выход DL-I·HCl 82%, т. пл 168—170° (разл.). 13 *г* DL-VII (масло) в 200 *мл* 50%-ного спирта и 3,4 *мл* конц. HCl гидрируют над 1 *г* PdO при 3 *ат*, р-р упаривают, остаток растворяют в воде, промывают эфиром, водн. р-р упаривают, остаток растворяют в малом кол-ве спирта и осаждают эфиром хлоргидрат О-глицил-N-карбобензокси-DL-серина (VIII), выход 35%, т. пл. 176—179° (разл., осажден эфиром из спирт. р-ра). Гидрогенизацией над Pd-чернью 3,1 *г* VIII получают 1,2 *г* DL-I·HCl. Из 0,1 моля L-III получают с колич. выходом в виде масла L-VIa, затем 34 *г* L-VII, также в виде масла; L-VII гидрируют до L-I·HCl. Полученное масло (21 *г*) растворяют в 500 *мл* воды, прибавляют 5%-ный р-р $NaHCO_3$ до pH 3,5—4 и 0,15 моля $NaNO_2$ в воде, поддерживая pH 4,7—4,8. Р-цию ведут при 25° до тех пор, пока адсорбция при λ 250 *мμ* не перестанет возрастать (4—5 час.). Р-р вымораживают и лиофилизируют, получают 34 *г* в-ва, которое очищают, пропуская через колонку дарко G-60 и целит 545, выход II 9% (в расчете на III); идентично с природным азасерином. С. А

22563. Строение и реакции циклосерина. Хайди, Ходж, Янг, Харнед, Бруэр, Филлипс, Ранг, Стейвли, Поленд, Боз, Салливан (Structure and reactions of cycloserine. Hidy Phil H., Hodge E. B., Young Vernon V., Harned Roger L., Brewer Glenn A., Phillips W. F., Runge W. F., Stavely Homer E., Pohland A., Boaz H., Sullivan H. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2345—2346 (англ.)

Из *Streptomyces orchidaceus* выделен антибиотик, названный циклосерином (I), очищен адсорбцией на анионите и переводом в Ag-соль; т. пл. **I** 156° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{25}_{5461} + 137 \pm 2°$ (c 5; 2 н. NaOH), $[\alpha]^{25}_{D} + 112°$ (c 5; 2 н. NaOH); pK'_a 4,4; 7,3. Для **I** предложена структура D-4-амино-3-изоксазолидинона $OCH_2CH(NH_2)CONH$ (кольцо). **I** со спирт. р-ром HCl дает дихлоргидрат метилового эфира D-α-амино-β-аминоксипропионовой к-ты $NH_2OCH_2CHNH_2COOCH_3 \cdot 2HCl$, т. пл. 163—164° (разл.), $[\alpha]^{25}_{D} - 12,5°$ (c 1; CH_3OH), pK'_a 2,3; 6,9, **который при действии щелочи циклизуется в I.** При мягком гидролизе **I** образуется D-серин и гидроксиламин. Каталитич. восстановление **I** приводит к хлоргидрату амида D-серина, т. пл. 188—189°. При ацетилировании **I** образуется как моноацильное производное (**II**), т. пл. 179—180°, pK'_a 5,80, так и диацильное производное, т. пл. 120—121°. **II** гидролизуется щелочью до **I**; с CH_2N_2 дает O-метильное производное, т. пл. 140—142°, и N-метильное производное, т. пл. 111—113° (выделен хроматографией на Al_2O_3). В р-ре **I** димеризуется в 2,5-*бис*-(аминоксиметил)-3,6-дикетопиперазин (**III**), т. пл. 190—200° (разл.). Каталитич. восстановление **III** дает дикетопиперазин D- и DL-серина. Щел. обработка **III** приводит к 2,5-диметилен-3,6-дикетопиперазину (т. пл. 300°), восстановление которого ведет к дикетопиперазину аланина, т. пл. 286—287°. **I** с C_6H_5NCO образует монофенилизоцианат $C_6H_5NHCONHCHCONHOCH_2$ (**IV**) (кольцо), т. пл. 197—198°, который под действием HCl (к-ты) превращается в хлоргидрат 5-аминоксиметил-3-фенилгидантоин $CON(C_6H_5)CONHCHCH_2ONH_2 \cdot HCl$ (**V**) (кольцо), т. пл. 124—126°; $[\alpha]^{25}_{5461} + 93°$ (c 1; вода). При действии щелочи **V** превращается в **IV**. Осуществлен синтез фрагмента молекулы 1—3-изоксазолидинона (**VI**): кислым гидролизом 3-(изопропилиденаминокси)-пропионитрила получен хлоргидрат 3-аминоксипропионовой к-ты, т. пл. 150—151°, который превращался в этиловый эфир, т. кип. 87°/10 *мм*, n^{25}_{D} 1,4328, и циклизовался при действии щелочи в **VI**, выделенный в виде K- и Ag-солей. Приведены кривые ИК-спектров **I** и Ag-солей **I** и **VI**. С. А.

22564. Непептидные амиды α-аминокислот. Мартин, Хартунг (Non-peptide amides of alpha amino acids. Martin John W., Hartung Walter H.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 3, 338—342 (англ.)

10 амидов $RCH(NH_2)CONHR'$ (**I**), образованных α-аминокислотами и физиологическими активными основаниями синтезированы по схеме: $RC(=NOCH_2-C_6H_5)COCl$ (**II**) $\xrightarrow{R'NH_2}$ $RC(=NOCH_2C_6H_5)COR'$ (**III**) $\xrightarrow{H_2}$ **I** + $C_6H_5CH_3$. Восстановление **III** на Pd/C ведет к амидам оксиминокислот $RCH(NOH)CONHR'$ (**IV**), добавление к катализатору Rh (Rh : Pd = 1 : 50 в атомном отношении) ведет к образованию **I**. К р-ру C_2H_5ONa (из 500 *мл* сп. и 0,5 моля Na) прибавляют 0,25 моля β-фенил-α-оксиминопропионовой к-ты, 0,5 моля бензилхлорида, кипятят 2—3 часа до нейтр. р-ции и прибавляют 100 *мл* 20%-ного спирт. KOH; спирт отгоняют, к остатку прибавляют 800 *мл* воды и экстрагируют эфиром; водн. р-р обесцвечивают углем и нейтрализуют 15%-ной HCl при охлаждении; выход β-фенил-α-бензилоксиминопропионовой к-ты (**V**) 76%, т. пл. 70—71°; после высушивания над P_2O_5 в вакууме, т. пл. 79—80°. **II** получен из **V** по известному методу (Weaver, Hartung, J. Organ. Chem., 1950, **15**, 74). К 0,06 моля амина в 50 *мл* ацетона прибавляют **II** (полученный из 0,03 моля **V**), через час упаривают; к полутвердому остатку прибавляют 150 *мл* воды и перекристаллизовывают **III** из спирта. Таким образом получены следующие **III** ($R = CH_2C_6H_5$) (перечислены R′, выход в %, т. пл. в °C): NHC_6H_5, 90, 83—85; NHC_6H_4COOH-*n*, 92, 182—183; NHC_6H_4COOH-*o*, 82,5, 186—187; $NHC_6H_4SO_2NH_2$-*n*, 94, 185—186; $NHCH(CH_3)$-$CH(OH)C_6H_5$, 90, масло; $N(CH_3)CH(CH_3)CH(OH)C_6H_5$, 83, масло; так же получено **III** ($R=(CH_3)_2CHCH_2$): NCH_6H_5, 81,5, 57—58; NHC_6H_4COOH-*n* 95, 142—143; NHC_6H_4COOH-*o*, 94, 172; $NHC_6H_4SO_2NH_2$, 93, 204; $NHCH(CH_3)CH(OH)C_6H_5$, 91, масло; $N(CH_3)CH(CH_3)$-$CH(OH)C_6H_5$, 95, масло. 0,009 моля **III** в 100 *мл* воды и 5 *мл* конц. NH_4OH восстанавливают H_2 над Pd/C (2 часа). После подкисления получают соответствующие **IV**. Так получены β-фенил-α-оксимино-пропионил-*n*-аминобензойная к-та, выход 76%, т. пл. 270—277° (разл.); β-фенил-α-оксиминопропионанилид, т. пл. 164—165°; N-(-β-фенил-α-оксиминопропионил)-сульфаниланид, т. пл. 233°. К 0,01 моля **III** в 100 *мл* абс. спирта и 6 *мл* конц. NH_4OH прибавляют Pd = Rh/C (получен из р-ра $PdCl_2$ и $RhCl_2$ в р-ре CH_3COONa; содержит 300 *мг* $PdCl_2$ и 7,06 *мг* $RhCl_2$ на 1 *г* C); полчаса встряхивают, нагревают до 75° и встряхивают 17 час. под давлением 50—75 *ат*. Таким путем получены **I** ($R = C_6H_5CH_2$) (перечисляются R′, выход в %, т. пл. в °C): NHC_6H_5, 92, 78—80; NHC_6H_4COOH-*n*, 92, 260—261; NHC_6H_4COOH-*o*, 97, 145; $NHC_6H_4SO_2NH_2$-*n*, 87, 212—213; $NHCH(CH_3)CH(OH)C_6H_5$, 74, 134—135; Также получены **I** ($R = (CH_3)_2CHCH_2$): NHC_6H_5, 83, 62; NHC_6H_4COOH-*n*, 95, 232—233; NHC_6H_4COOH-*o*, 88, 155—157; $NHC_6H_4SO_2NH_2$-*n*, 81, 172—174; $NHCH(CH_3)CH(OH)C_6H_5$, 57, 107—110. С. А.

22565. Синтез поли-S-аллилцистеина (полидезоксоаллиина). Франкель Цилька (Synthesis of poly-S-allylcysteine. (Poly-deoxo-alliin). Frankel Max, Zilkha Albert), Nature, 1955, **175**, № 4467, 1045—1046 (англ.)

Получен поли-S-аллилцистеин (**I**) из 1-S-аллилцистеина (**II**) по схеме: $CH_2{=}CHCH_2SCH_2CHNH_2COOH$ **II** → $CH_2{=}CHCH_2SCH_2CHNHCOOCO$ (кольцо) (**III**) → **I**. В р-р **II** в сухом диоксане 2 часа при 60° пропускают $COCl_2$, упаривают в вакууме при 40°, оставляют на 12 час. в вакууме над P_2O_5; получают **III**, т. пл. 55°, затем 115° (из этилацетата-петр. эф.). Полимеризацию **III** проводят либо в р-ре пиридина, диоксана (со следами воды) на холоду, или в абс. р-рителях при ~100°, либо в лед. CH_3COOH или спирте, либо в плаве при ~150°. **I** при продолжительном стоянии дает биуретовую р-цию, нерастворим в обычных р-рителях, в том числе разб. к-тах и щелочах, но частично растворяется в безводн. HCOOH, лед. CH_3COOH, $HCON(CH_3)_2$ и $CHCl_2COOH$. Из этилового эфира **II** получен дикетопиперазин **II** — 3,6-ди-(аллилмеркаптометилен)-2,5-диоксопиперазин. С. А.

22566. Механизм кислого гидролиза глицилглицина. Мартин (Mechanism of the acid hydrolysis of glycylglycine. Martin R. J. L.), Nature, 1955, **175**, № 4461, 771 (англ.)

Изучен гидролиз глицилглицина (I) в водн. CH_3COOH с низким содержанием воды, в присутствии избытка $HClO_4$. Избыток $HClO_4$ оттитровывался CH_3COONa в лед. CH_3COOH с метилвиолетом. В этих условиях скорость гидролиза при низких конц-иях воды равна $K_2[I \cdot HClO_4][H^+]$. Изменение конц-ии воды почти не влияет на скорость. Это подтверждает точку зрения, что р-ция протекает через промежуточное образование би-положительного иона $H_3N^+CH_2CON^+H_2CH_2COOH$ (II). Пептидный N значительно менее основен, чем N конечной аминогруппы, поэтому II образуется в малых конц-иях, пропорциональных $[I \cdot HClO_4][H^+]$. Так как активность иона H^+ р-ров сильных к-т в CH_3COOH уменьшается с разбавлением водой, то этот эффект, вероятно, компенсируется за счет ускоряющего действия воды, который авторы объясняют протеканием бимолекулярной р-ции: $II + H_2O \rightarrow H_2NCH_2COOH + H_3N^+CH_2COOH + H^+$. С. А.

22567. Синтез L-цистеинил-L-тирозил-L-изолейцина. Робертс (The synthesis of L-cysteinyl-L-tyrosyl-L-isoleucine. Roberts C. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6203—6204 (англ.)

Получен трипептид, являющийся фрагментом молекулы окситоцина — L-цистеинил-L-тирозил-L-изолейцин (I) и его производные: S-бензил-L-цистеинил-L-тирозил-L-изолейцин (II), S-бензил-N-карбобензокси (КБЗ)-L-цистеинил-L-тирозил-L-изолейцин (III), этиловый эфир III (IV) и бензиловый эфир III (V). IV и V получаются р-цией азида S-бензил-N-КБЗ-L-цистеинил-L-тирозина с соответственно этиловым и бензиловым эфирами L-изолейцина, причем V получается в смеси с III. III получается либо омылением IV (однако с очень плохим выходом), либо из II, введением КБЗ-группы. Смесь V и III действием Na + NH_3 превращается в I, а затем с бензилхлоридом дает II. Эпимерную смесь L-изолейцина и D-аллоизолейцина превращают в N-изобутирильное производное (VI), т. пл. 175,5—176°. 201 *г* VI разделяют превращением в 108,5 *г* анилида N-изобутирил-L-изолейцина, т. пл. 223—223,5°, $[\alpha]_D^{20}$ —71° (*с* 3; лед. CH_3COOH), гидролизом которого 6 н. HCl получают L-изолейцин (VII), выход 85%, $[\alpha]_D^{22}$ + 40,4° (*с* 5,6; н. HCl). 0,152 моля VII превращают в этиловый эфир L-изолейцина (масло), который выделяют в виде соли с *n*-толуолсульфокислотой, выход 96%, т. пл. 161—162° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{21}$ + 10,67° (*с* 3; вода); этиловый эфир VII, т. кип. 75—76°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4328, d^{20}_4 0,9316. 0,05 моля VII превращают в *n*-толуолсульфонат бензилового эфира VII (Miller, Waelsch, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1092), выход 78%, т. пл. 143—145° (из этилацетата-эф.), $[\alpha]_D^{21}$ + 10,83 (*с* 3; диоксан); бензиловый эфир VII, n_D^{20} 1,5028, d^{20} 1,0253. 0,04 моля этилового эфира S-бензил-N-КБЗ-цистеинилтирозина оставляют на 48 час. с 300 *мл* абс. спирта и 8 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$. Фильтрованием выделяют гидразид S-бензил-N-КБЗ-цистеинилтирозина (VIII), выход 77%, т. пл. 207,5—209° (из сп.). К 0,03 моля VIII в 24 *мл* 3 н. HCl и 150 *мл* лед. CH_3COOH при 0° прибавляют 2,2 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, через 10 мин. при 0° прибавляют 500 *мл* воды, экстрагируют азид S-бензил-N-КБЗ-цистеинилтирозина (IX) $CHCl_3$ (5×150 *мл*), экстракты промывают водой и р-ром $NaHCO_3$ и добавляют 100 *мл* этилацетата. Анилид S-бензил-N-КБЗ-цистеинилтирозина получают из IX и анилина, выход 60%, т. пл. 186—188° (из этилацетата). Этилацетатный р-р IX (из 0,028 моля VII) смешивают с этиловым эфиром VII (из 0,03 моля *n*-толуолсульфоната последнего, через 48 час. упаривают в вакууме досуха, обрабатывают эфиром, выход IV (нерастворим в эф.) 13 *г*, т. пл. 142—143° (из водн. сп.). IV плохо гидролизуется 1—5 н. NaOH в водн. диоксане, водн. спирте или водн. ацетоне, выход III из 5 *г* IV составил 300 *мг*, т. пл. 161—163°. V получают двумя путями. Из 0,0025 моля IX получают амид S-бензил-N-КБЗ-цистеинилтирозина нагреванием (60 час.) этилацетатного р-ра при 30°, т. пл. 212—213° (из водн. CH_3COOH). Амид обрабатывают смесью эквивалентных кол-в *n*-толуолсульфоната бензилового эфира VII и $N(C_2H_5)_3$ в этилацетате, через 16 час. получают смесь, из которой выделяют в-во с выходом 30%, т. пл. 161—163°, и обработкой первой фракции эфиром — второе в-во с т. пл. 120—122° (из эф.-гексана). По второму методу IX (из 0,03 моля VIII) обрабатывают эфирным р-ром бензилового эфира VII (получен выделением K_2CO_3 из 12 *г* толуолсульфоната), упаривают в вакууме и остаток нагревают в $CHCl_3$ 2 часа при 45—50°, через 20 час. при 30° упаривают в вакууме, растворяют остаток в 100 *мл* безводн. ацетона. К фильтрату прибавляют 800 *мл* гексана, через 24 часа (0°) выделяют 16,5 *г* смеси V и III с т. пл. 139,5—141° (из ацетона-C_6H_{14}). К 0,005 моля смеси V и III в 50 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при перемешивании Na до устойчивой голубой окраски. Избыток Na разрушают прибавлением лед. CH_3COOH при —70°, NH_3 упаривают, прибавляют немного воды, фильтруют, фильтрат подкисляют H_2SO_4 и обрабатывают реагентом Гопкинса. Hg-соль разлагают H_2S. При упаривании фильтратов до 10 *мл* и подкислении до pH 5,5 выпадает I, выход 50%, т. пл. 172—175°, $[\alpha]_D^{21}$ +8,5° (*с* 2,5; CH_3COOH). К 0,005 моля смеси V и III в 100 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при темп. кип. NH_3 и сильном перемешивании небольшой избыток Na. Избыток Na разрушают NH_4Cl прибавляют (10 мин.) 0,005 моля бензилхлорида, кипятят 1 час, удаляют NH_3, выдерживают в вакууме 1 час, прибавляют 25 *мл* воды, фильтруют и прибавляют лед. CH_3COOH до pH 6, выход II 2,2 *г*, т. пл. 175,5—177°. 0,003 *г* II обрабатывают 0,48 *г* карбобензоксихлорида в р-ре 0,636 *г* Na_2CO_3 встряхивают 1 час, отделяют масло, к фильтрату прибавляют избыток 3 н. HCl, встряхивают 30 мин., осадок обрабатывают водой и гексаном, выход III 88%, т. пл. 161—163° (из водн. сп.). С. А.

22568. К вопросу о миграции пептидного остатка у пептидов серина. Ботвинник М. М., Аваева С. М., Мистрюков Э. Л., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 11, 2084—2091

Изучалась миграция пептидного (аминоацильного) остатка в производных пептидов серина (I) под действием $COCl_2$, HCl (газ) в диоксане или C_2H_5OH, PCl_5, конц. HCl и безводн. H_2SO_4.

$$HOCH_2CH(NHCOR)COR' \;\; \mathbf{I} \;\; \rightleftarrows \;\; RCOOCH_2CH(NH_2)COR' \;\; \mathbf{IIа-в}$$

$$\downarrow\uparrow \text{ (I} \rightleftarrows \text{III)}; \quad \mathbf{III} \rightarrow \mathbf{II}; \quad \mathbf{II} \downarrow$$

$$ClCH_2CH(NHCOR)COR' \;\; \mathbf{III} \qquad HOCH_2CH(NH_2)COR' + RCOOR''$$

R'' = H или C_2H_5; IIа $R = CH(NHCOC_6H_5)CH_2C_6H_5$, $R' = OC_3H_7$;

IIб $R = CH(NHCOC_6H_5)CH_2C_6H_5$, $R' = NHCH_3$;

IIв $R = CH_2NHSO_2C_6H_4CH_3$-*n*, $R' = NHCH_3$

Косвенным образом показано образование нестойких O-пептидов (II), распадающихся до серина и ацилированной аминокислоты в присутствии воды или до серина и эфира ацилированной аминокислоты в присутствии спирта. Наиболее четкие результаты превращения I в II наблюдались при действии безводн. H_2SO_4, однако р-ция миграции осложнялась дегидратацией. Основным продуктом р-ции I с $SOCl_2$, HCl и PCl_5 являются β-хлорпроизводные аланина (III), в присутствии воды вновь превращающиеся в I. Изопропиловый эфир N-бензоилфенилаланилсерина (IIа), метиламид N-бензоил-

фенилаланилсерина (IIб) или метиламид *n*-толуолсульфоглицилсерина (IIв) обрабатывали 100%-ной H_2SO_4, олеумом или 0,14 н. H_2SO_4 в диоксане при темп-ре 18—100°. Через определенные промежутки времени (от 2 мин. до 3 дней) в р-ре определялось содержание аминного азота, затем р-р доводили до щел. р-ции и вновь определяли количество NH_2-групп. Уменьшение аминного азота, происходящее за счет превращения II в I и является мерой образования O-пептида. Так, после обработки IIа 100%-ной H_2SO_4 (3 часа, 50°), в кислой среде присутствует 78% аминных групп, а в щелочной — 43%, следовательно из освободившихся 78% аминных групп только 45% принадлежало O-пептиду, остальные — продуктам побочных превращений. Меньше всего побочных процессов наблюдалось при обработке IIв 0,14 н. H_2SO_4 в диоксане за 1,5 часа при 100°, когда O-пептиду принадлежит 44 из 50% освободившихся аминных групп. При обработке I конц. HCl появляется гидроксамовая р-ция, доказывающая образование II. Косвенным доказательством N → O миграции в условиях обработки HCl является также то, что N-пептиды серина гидролизуются в несколько раз быстрее N,O-пептидов, что связано, видимо, с предварительным превращением I в II. IIа при обработке $SOCl_2$ (3 мин., кипячение) или HCl в абс. диоксане (2 часа, ~20°) и разбавлении абс. эфиром превращается в изопропиловый эфир N-бензоилфенилаланил-β-хлораланина (т. пл. 155°), который при нагревании в водно-диоксановом р-ре за 2 часа превращается вновь в IIа. IIб при обработке $SOCl_2$ (1 час, 0°) превращается в β-хлорсульфиновое производное метиламида N-бензоилфенилаланина (т. пл. 135—137°), которое при растворении в CH_3COOH при 100° и разбавлении водой превращается в метиламид N-бензоилфенилаланил-β-хлораланина (IV), т. пл. 199—200° (из сп.-бутилацетата). IV образуется также при обработке IIб $SOCl_2$ (нагревание до 60° и 14 час. при 20°), PCl_5 (в $CHCl_3$, перемешивание до растворения), HCl в абс. диоксане (2 часа, ~20°) и HCl в абс. спирте (1, 5 часа, 70°). В последнем случае, кроме IV, выделяют также этиловый эфир бензоилфенилаланина. При нагревании IV 2 часа при 100° с 50%-ным спиртом образуется IIб. С. А.

22569. Метод контролируемого расщепления пептидов с применением CS_2. Часть I. Улучшенный метод. Л е о н и с, Л е в и (A method for the controlled degradation of peptides using carbon disulphide. Part I: Development of the method. L é o n i s J., L e v y A. L.), Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg. Sér. chim., 1954, 29, № 6,7, 8, 57—86 (англ.)

Предложен улучшенный метод определения N-конечных аминокислот в пептидах, заключающийся во взаимодействии пептида (I) с CS_2 в среде 25%-ного диоксана при постоянном pH (~8), в отсутствие O_2. Образующийся дитиокарбамат пептида при дальнейшем подкислении реакционной массы до pH 1 расщепляется с образованием укороченного пептида и 2-тио-5-тиазолидона (II) из конечной аминокислоты, выход 65—85%. II количественно извлекается в органич. р-ритель и гидролизуется в кислых условиях; аминокислота определяется хроматографически. Для определения конечной аминокислоты достаточно 2μмолей I, для определения чередования аминокислот в I— 10μмолей I. 0,2—1,0 *мг* I растворяют в 2—4 *мл* 25%-ного диоксана (3 объема воды и 1 объем диоксана) в атмосфере очищ. N_2. При 40° и pH 8 добавляют при размешивании 0,25 *мл* CS_2, поддерживая pH 8 добавлением 0,1 н NaOH. Через 2—3 часа экстрагируют эфиром, доводят pH до 1, оставляют на 30 мин. при ~20° и II экстрагируют 25 *мл* изопропилового эфира. Эфирный р-р промывают водой и присутствие II определяют по оптич. плотности при 280 *м*μ (ε 13 500). Эфир упаривают досуха в вакууме, остаток кипятят 1,5 часа с 0,25 *мл* диоксана и 0,25 *мл* 5 н. HCl, гидролизат упаривают досуха над ИК-лампой в атмосфере N_2. Остаток растворяют в 25 *мл* этанола и 0,1 н. HCl (1 : 3 по объему) и р-р используют для хроматографич. определения. Из водн. р-ра после экстракции II выделяют 16—35% исходного I. Е. Ч.

22570. Метод контролируемого расщепления пептидов с применением CS_2. Часть II. Изучение механизма реакции. Л е о н и с, Л е в и (A method for the controlled degradation of peptides using carbon disulphide. Part II: A study of the reaction mechanism. L é o n i s J., L e v y A. L.), Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg. Sér. chim., 1954, 29, № 6, 7, 8, 87—126 (англ.)

Обсуждается возможность применения 2-тио-5-тиазолидонов для синтеза и расщепления пептидов; обсуждается зависимость этих р-ций от pH, механизм и кинетика. Предположено, что в системах имеются конкурирующие внутрикомплексные связи и межмолекулярная ассоциация между дитиокарбамидной и пептидной группами. Эти связи создаются за счет электронных зарядов, которые достигают наивысшего значения во время р-ции. Обсуждается аналогия с действием аминопептидазы. Е. Ч.

22571. Строение бактериальной полиглутаминовой кислоты. У э й л и (The structure of bacterial polyglutamic acid. W a l e y S. G.), Chemistry and Indystry, 1954, № 37, 1148 (англ.)

Внеклеточный продукт некоторых спорообразующих бактерий, принадлежащих к группе *mesentericus* представляет собой полипептид, состоящий только из остатков D-глутаминовой к-ты. Синтетич. путем удалось доказать, что эти остатки находятся между собой в γ-связи. С целью синтеза N-карбобензокси-γ-L-глутамилазид конденсируют с γ-бензиловым эфиром L-глутаминовой к-ты и получают эфир $C_6H_5CH_2COONHCH(COOR)CH_2CH_2CONHCH(COOR)-CH_2CH_2COOCH_2C_6H_5$ (I, R = H), который превращают действием CH_2N_2 в метиловый эфир I (R = CH_3). Гидрированием последнего получают эфир дипептида $H[NHCH(COOR)CH_2CHCO]_n$-OH (II, *n* = 2, R = CH_3), который полимеризуют с тетраэтилпирофосфитом в в-во II (R = CH_3), гидролизующееся в γ-поли-L-глутаминовую к-ту (II, R = H). Этот синтетич. полипептид идентичен по всем свойствам с природным продуктом, выделенным для сравнения из культуральных сред *B. licheniformis* и *B. anthracis*. Л. М.

22572. О целесообразном видоизменении синтеза пептидов по Бейли. Л а н г е н б е к, К р е с с е (Über eine zweckmäßige Modifikation der Peptidester-Synthese nach Bailey. L a n g e n b e c k W o l f g a n g, K r e s s e P e t e r), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 4, 261—264 (нем.)

Улучшен метод получения пептидов по Бейли (J. Chem. Soc., 1950, 3461). В качестве третичного основания вместо триэтиламина применен трибензиламин (I). Взаимодействием ангидридов N-карбокси-α-аминокислот (II) с $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (III) в присутствии I получены различные дипептиды (IV) и трипептиды (V). Преимущество метода — трудная растворимость промежуточного карбамината (VI), который при дальнейшем нагревании легко превращается в IV: RCHNHCOOCO II → $(C_6H_5CH_2)_3N^+HO^-CONHCH(R)$-$CONHCH_2COOR'$ VI → $RCH(NH_2)CONHCH_2COOR'$- IV → $R''CH(NH_2)CONHCH(R)CONHCH_2COOR'$ V. Ангидрид N-карбокси-α-аминоизомасляной к-ты (1 *г*) медленно прибавляют к охлаж. до —50° р-ру 0,8 *г* III и 2,22 *г* I в 25 *мл* этилацетата (VII), предварительно высушенного и перегнанного над Na. Через 2 часа

смесь нагревают до 20°, **VII** отгоняют, остаток гидролизуют 1 час 22 *мл* 0,37 н. $Ba(OH)_2$. Р-р нейтрализуют 0,37 н. H_2SO_4, фильтруют, упаривают, выход α-аминоизобутирилглицина 61%, т. пл. 264° (из воды-ацетона). Аналогично получены следующие *dl*-**IV** (приведены R, R′, выход в % и т-ра плавления в °C): C_6H_5, H, 55, 245 (из воды-ацетона); C_2H_5, C_2H_5 (непрореагировавший **I** удалялся встряхиванием с эф. при 40°), 69, 146—148 (переосаждение из сп.-эф.). Смесь 1,0 *г* **II** ($R=C_6H_5$), прибавляют к 0,58 *г* **III** и 1,62 *л* **I** в 50 *мл* **VII** при —50°. После нагревания до 20° отгоняют 15 *мл* **VII**, снова охлаждают до —50° и добавляют еще 1 *экв* **II** ($R = C_6H_5$). После обработки реакционной смеси, как описано выше, и переосаждения из воды-ацетона получают *dl*-**V** ($R = R'' = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$), выход 63%, т. пл. 148—162°. Аналогично получены другие *dl*-**V** ($R' = C_2H_5$) (приведены R, R″, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, C_2H_5, 66, 143—153 (переосаждение из сп.-эф.); C_6H_5, C_2H_5, 70, 91—99 (переосаждение из сп.-петр. эф.); C_2H_5, C_6H_5, 65, 61—70. Е. Ц.

22573. Приготовление и свойства некоторых канцерогенпротеинконъюгатов. Пек, Миллер, Крич (Preparation and properties of some additional carcinogen-protein conjugates. Peck Richard M., Miller Gail L., Creech Hugh J.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 10, 2364—2366 (англ.)

В целях изучения возможностей создания иммунитета против канцерогенеза приготовлено несколько конъюгатов путем взаимодействия лошадиного и бычьего сывороточных альбуминов с изоцианатами 4-диметиламиностильбена, его 2-метиланалога и 2-ацетиламинодифенилметана и изучены их свойства. Была также получена группа конъюгатов, связанных через азогруппу; при этом *n*-диметиламинофенилизоцианат (**I**) и 9,10-диметил-1,2-бензантрил-3-изоцианат взаимодействовали с ε-аминокапроновой к-той и указанными выше белками с образованием ε-(4-диметиламинофенилкарбамидо)- и ε-(9,10-диметил-1,2-бензантрил-3-карбамидо)-капроновых к-т, выход 84 и 80%, т. пл. 166,2—167,2° и 168,5-170,5° соответственно. Продукты р-ции исследовались спектрофотометрически и электрофоретически. В работе приведены абс. максимумы поглощения и содержание простетич. групп. Диаграммы электрофореза характеризуют гомогенность полученных препаратов. Подвижность в щел. буферных р-рах существенно возрастает с ростом степени замещения ε-аминогрупп. **I** получен из фосгена и *n*-диметиланилина, выход 86%, т. кип. 90—95°/1 *мм*. С. Ф.

22574. Синтез метилового эфира *dl*-лихестериновой кислоты. Тамелен, Осборн, Бак (Synthesis of *dl*-lichesterinic acid methyl ester. Tamelen Eugene E. van, Osborne Clyde E., Jr, Bach Shirley Rosenberg), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4625—4629 (англ.)

Из этилового эфира 2-метил-3-карбметокси-4-кетогептадекановой к-ты (**I**) действием $NaBH_4$ получена *dl*-дигидропротолихестериновая к-та (**II**); одновременно образуются лихестериловая к-та $CH_3(CH_2)_{12}COCH_2CH(CH_3)COOH$ (**III**) и изомер **II** — *dl*-изодигидропротолихестериновая к-та (**IV**). Метиловый эфир **II** дегидрирован действием SO_2Cl_2, выход метилового эфира *dl*-лихестериновой к-ты (**V**) 7—17%. При щел. гидролизе **V** образуется **III**. Не удались попытки: подойти к **II** через 2-гексадеценовую к-ту (**VI**), получить **V** или свободную *dl*-лихестериновую к-ту (**VII**) из **II** или ее эфира действием Br_2 в полифосфорной к-те (а затем — коллидина) или действием N-бромсукцинимида или дегидрированием (с Pd + соль малеиновой к-ты), а также — получить **VII** из **II** действием SO_2Cl_2. При гидрировании *d*-протолихестериновой к-ты (**VIII**) с Pd до *d*-**II** (выход 60%), часть **VIII** сначала изомеризуется в *d*-**VII**, механизм этого превращения трактуется как одновременные связывание и отдача H соседними активными центрами поверхности Pd. Гидрированием *d*-**VIII** с PtO_2 в лед. CH_3COOH получена двухосновная тетрагидрокислота $CH_3(CH_2)_{13}CH(COOH)CH(COOH)CH_3$ (**IX**) (сравни: Asano, Azumi, Chem. Ber., 1935, **68B**, 991), выход 46%, т. пл. 135,5—136,5° (из лед. CH_3COOH). Из **IX** и CH_3COCl (100°, 1 час) образуется ангидрид **IX**, выход 57%, т. пл. 34° (из петр. эф.), в смеси ацетон — твердая CO_2). Принимается, что биогенетически **VIII** образуется из жирных к-т и изопреноидного остатка, и что в лишайниках должны встречаться к-ты типа **VIII** с другим (также нечетным) числом C-атомов боковой цепи. Из 5 *г* метилового эфира 3-кетогептадекановой к-ты (Ställberg-Stenhagen, Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., 1945, **20A**, 19, выход 40%), 3,18 *г* этилового эфира 2-бромпропионовой к-ты, 2,9 *г* NaJ и 10 *мл* р-ра CH_3ONa (из 0,41 *г* Na) за 4—7 дней (~20°) получен **I**, выход 65%, т. пл. 49—50° (из петр. эф.). 5 *г* **I** в CH_3OH обработаны молярным р-ром $NaBH_4$ в CH_3OH (3,9 *мл*, затем 5,5 *мл*, 3 дня, ~20°), смесь вылита в воду, подкислена $NaHSO_4$, продукт извлечен эфиром и омылен р-ром 3,5 *г* KOH в 55 *г* 90%-ного CH_3OH (кипячение, 19 час.), в р-ре соль **III**, осадок (главным образом K-соль **II**) растворен в воде, после подкисления **II** извлечена петр. эфиром, выход 40%, т. пл. 114—115° (из лед. CH_3COOH), в остатке **IV**, выход 9%, т. пл. 135—136° (из лед. CH_3COOH). Действием CH_2N_2 получены: метиловый эфир **II**, т. пл. 62—62,5°, и метиловый эфир **IV**, т. пл. 67—67,5° (оба из CH_3OH). Из 200 *мг* метилового эфира **II**, 160 *мг* SO_2Cl_2 и 10 *мг* перекиси бензоила в 0,5 *мл* CCl_4 (кипячение 18 час.) образуется **V**, т. пл. 49—50° (из CH_3OH). **V** получен также метилированием (CH_2N_2) смеси равных кол-в *d*-**VII** и *l*-**VII**, т. пл. 51—52° (из водн. CH_3OH). Из 8,8 *г* **VI** действием Cl_2 в щел. р-ре (~20°, 4 часа) получена хлорокислота $C_{16}H_{31}O_3Cl$, выход 16%, т. пл. 75,7—76,2° (из петр. эф.); этиловый эфир, т. пл. 50,8—51,5°. Приведены данные УФ-спектров (в сп.) **VII**, **VIII** и метилового эфира 3-метилаконовой к-ты (см. РЖХим, 1955, 7413). В. Н.

22575. Изучение природных ацетиленовых соединений. XVII. Четыре новых полиацетилена из садовых разновидностей *Coreopsis*. Сёренсен, Сёренсен (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XVII. Four new polyacetylenes from garden varieties of *Coreopsis*. Sörensen Jörgine Stene, Sörensen Nils Andreas), Acta. chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1741—1756 (англ.)

Из эфирных масел садовых видов *Coreopsis* (*C. tinctoria* Nutt., разновидность *nigra speciosa*, *nana radiata*, *C. Drummondii*, *C. cardaminifolia atrosanguinea*, *C. verticillata* L. получены смеси новых полиацетиленовых соединений; выделены: додекадиен-1,11-тетраин-3,5,7,9 (**I**), преобладает в корнях: (по УФ-спектру обнаружен также в *Carthamus lanatus* L., *Cnicus Benedictus* L. *Silybium Marianum* Gaerta); 1-фенил-*н*-гептаен-5-диин-1,3-ол-7-ацетат (**II**) — во всех частях растения, тридекатетраен-1,3,5,11-диин-7,9 (**III**) — преобладает в листьях, и 1-фенил-*н*-ундекадиен-7,9-триин-1,3,5 (**IV**) — основной хромофор масла цветов. Содержание (в %) в масле корней: **I** — 3, **II** — 30; зеленых частей: **III** — 3; цветов: **II** — 1; **IV** — 10. Получение масел — отгонкой с водяным паром в атмосфере N_2 и в темноте, выходы ~0,06%. Хроматографич. разделение — на слабодезактивированной Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают терпеновые углеводороды (1/3 — 3/4 исходного кол-во масла), в том числе фарнезол. Петр. эфир + 5% C_6H_6 вымывает **I** светложелтые кристаллы (из петр. эф. при —15°); в запаянной трубке темнеют при 43°, чернеют при 47°,

без дальнейших изменений до 200°. УФ-спектр (в гексане), $\lambda_{макс}$ 390,5, 361, 337, 315,5, 287,5, 271, 258 *мμ* ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$: 13,4, 20,9, 17,2, 11,65, 143, 189, 143); ИК-спектр: пик 2130 *см*$^{-1}$ и сходство в области 7—15 μ со спектром дивинилацетилена. При гидрировании с $Pd/CaCO_3$ I дает *н*-додекан. Окисление I 10%-ной CH_3COOOH идет очень медленно; УФ-спектр двуокиси близок к спектру диалкилтетраацетиленов. II вымывается смесью петр. эфира и 70% C_6H_6, т. пл. 43° (из петр. эф.). УФ-спектр (в гексане), $\lambda_{макс}$ 317,5, 298, 281, 263, 253, 245, 222, *мμ* напоминает спектр матрикарианола (VII), только максимумы I смещены в сторону длинных волн. ($\varepsilon \times 10^{-3}$: 27,6, 32,4, 25,7, 15,2, 40,8, 37,2, 32,0); ИК-спектр (в CCl_4): пик 1754 *см*$^{-1}$, широкая и сильная полоса 1225 *см*$^{-1}$ (сложный эфир), пик 1490 *см*$^{-1}$ (C_6H_5). II синтезирован из фенилацетилена и пентенинола и имеет *транс*-строение; легко омыляется. III — из эфирных масел листьев и стеблей, вымыт 10% C_6H_6-петр. эф., желтые иглы, т. пл. 71—72° (из петр. эф. при — 60°), быстро полимеризуется в бесцветную нерастворимую массу; при 68—70° (воздушная баня) и 0,0001 *мм* III может быть медленно перегнан; выше 75° — разлагается; УФ-спектр (в гексане), $\lambda_{макс}$ 353,5, 330, 310, 247, 264 *мμ* ($\varepsilon \times 10^{-3}$: 42,2, 57,2, 36,0, 26,7, 32,0). ИК-спектр (в CCl_4): пики 905, 1005 *см*$^{-1}$ (сопряженные винилгруппы), 948, 966 *см*$^{-1}$ (сопряженные и несопряженные *транс*-двойные связи); наиболее вероятна *транс*-конфигурация всех двойных связей. При гидрировании с $Pd/BaSO_4$ III дает -*н*-тридекан (синтезирован из *н*-децилальдегида + *н*-C_3H_7MgBr через *н*-тридекан-4-ол и тридецен). III быстро окисляется CH_3COOOH; присоединяет только 1 моль малеинового ангидрида, аддукт (V), т. пл. 149—150° (из C_6H_6 + петр. эф.; 1 : 1), очень неустойчив. IV выделяют из фракции эфирных масел цветов, вымывание петр. эф.+5—10% C_6H_6; отделение от I— хроматографически с контролем по УФ-спектру. IV кристаллизуется из петр. эфира при — 70°, т-ра плавления не определена. ИК-спектр (жидк.) — максим. 1600, 1490, 1445, 917, 687 *см*$^{-1}$) (C_6H_5), сильнее пики 944 *см*$^{-1}$ (характерные для R — CH = CH — R′), 1 CH_3-группа. Продукт гидрирования с $Pd/BaSO_4$ имеет ИК-спектр, характерный для моноалкилбензолов, УФ-спектр как у толуола; кристаллизация из петр. эф. при —70°, т. пл. от —8 до —6,5°; по ИК-спектру идентичен с 1-фенил-*н*-ундеканом (т. пл. —15°), возможен полиморфизм. IV очень медленно реагирует с малеиновым ангидридом, быстрее при предварительном облучении; аддукт (VI), т. разл. 146°. УФ-спектр характерен для фенилтриинов. Масло листьев стеблей *C. verticillata* L. имеет выход 0,04%, содержит 17% 2,6-диметилоктатетраена-1,3,5,7 (космена) (VIII); в масле корней выход 0,04%; I 1,6% и VII 20%. Приведены кривые УФ-спектров I, II, III, IV, V, VI, тетрадекадиен-2,12-тетраина-4,6,8,10, *транс-транс*-декадиен-2,8-диин-4,6-ола-1, декадиен-2,8-диина-4,6, 1-фенил-*н*-ундекана и 1-фенилоктатриина-1,3,5; ИК-спектров I, II, III, IV, дивинилацетилена и 1-фенил-*н*-ундекана. Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 6964. Л. М.

22576. *транс*-Этиленовая структура сфингозина. **Фодор, Кишш** (A szfingozin *transz*-etilén szerkezete. Fodor Sábor, Kiss József), Magyar kém. folyóirat, 1953, 59, № 1, 29—31 (венг.)

См. РЖХим, 1954, 18134.

22577. Синтез инсектицидов пиретринового ряда. **Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д.,** Хим. пром-сть, 1955, № 3, 178—189

Обзор методов получения пиретринов и их аналогов. Библ. 73 назв. К. Б.

22578. Кордоксиахинон — красящее вещество листьев *Cordeauxia edulis*. Листер, Эйгстер, Каррер (Cordeauxiachinon, ein Blattfarbstoff aus *Cordeauxia edulis*. Lister J. H., Eugster C. H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 1, 215—222 (нем.)

Из листьев африканского растения *Cordeauxia edulis* (Hemsl.) сем. Legumosae экстракцией кипящим бензолом изолировано в кристаллич. форме красящее в-во красного цвета — кордоксиахинон $C_{14}H_{12}O_7$ (I), выход 6,5%. I дополнительно выделяют из маточного р-ра, очищая его хроматографированием на колонке с $BaSO_4$. Кипящим CH_3OH, содержащим CH_3COOH, десорбируют I, т. пл. 194° (из водн. CH_3OH). Действием на I $(CH_3)_2SO_4$ получен триметиловый эфир I (II), т. пл. 88—89° (из *изо*-C_3H_7OH-петр. эф.), II окисляют 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH (при нагревании), смесь упаривают, остаток обрабатывают водой и экстрагируют эфиром. Эфир удаляют, продукт р-ции возгоняют при 110°/0,01 *мм* и сублимат кристаллизуют из смеси эфира и петр. эфира Предполагается, что полученное соединение (III) является ангидридом одного из изомеров диметоксиметилацетилфталевой к-ты, т. пл. 144—145° (из эф.-петр. эф.). На присутствие кетогруппы в I указывает полученный динитрофенилгидразон II, т. пл. 200—202° (спекание 198°) (хлф.-эф.). Окисление I хромовой к-той приводит к образованию 2 молей CH_3COOH, обнаруженной с помощью хроматографии на бумаге, что указывает на наличие в I двух C—CH_3-групп. Для I приводится кривая поглощения $\lambda_{макс}$ 499 и 536 *мμ* (в бзл.), которая характеризует I как производное нафтазарина. На основании полученных данных авторы предлагают для I структурную ф-лу Ia. Приводится также кривая ИК-спектра III, имеющая характерные полосы 1840 и 1778 *см*$^{-1}$ (ангидридная группировка) и 1715 *см*$^{-1}$ (CH_3CO-группа). Последняя величина завышена против нормальной (1645 *см*$^{-1}$), соответствующей ароматически связанной CH_3CO-группе; это, повидимому, объясняется нарушением копланарности положения CH_3CO-группы относительно плоскости бензольного кольца, что связано с пространственными затруднениями для этой группы. Н. М.

22579. Изучение гуминовых кислот. VI. Трихинон и тетрахинон. Эрдтман, Гранат, Шультц (Studies on humic acids. VI. Triquinone and tetraquinone. Erdtman H., Granath Märtha, Schultz G.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 8, 1442—1450 (англ.)

В связи с предположением о полихиноновом или оксиполифениловом строении гуминовых к-т (см. сообщение V, РЖХим, 1955, 26377) синтезированы ранее известные 2,5,2′5′-тетраоксидифенил (I) и дихинон (II) и впервые — трихинон (III), его гидрохинон (IV) и метиловый эфир гидрохинона (V), тетрахинон (VI), его гидрохинон (VII), метиловый эфир (VIII), а также соответствующие ацетаты и дибромпроизводные метиловых эфиров гидрохинонов. IV и VII на воздухе быстро синеют; при частичном окислении CrO_3 превращаются в хингидроны. УФ-спектры ацетатов, с увеличением числа ядер приближаются к спектрам «лейкоацетатов», полученных восстановительным ацетилированием «хиноновых гуминовых к-т». Действием щелочей на II, III, VI образуется коричневый, в присутствии гидрохинона— зеленый р-ры; при подкисле-

нии выделяются гуминовые к-ты. Гидрохиноны получены деметилированием соответствующих метиловых эфиров хлоргидратом пиридина при 200—215°, хиноны — окислением гидрохинонов CrO_3, ацетаты — из гидрохинонов и $(CH_3CO)_2O$ + пиридин. Бромирование метиловых эфиров гидрохинонов проводилось избытком Br_2 (хлф.). Указаны: соединение, выход в %, т. пл. в °С: **I**, —, 240 (разл., из воды + + немного SO_2); тетраацетат **I**, 75, 168—169 (из разб. CH_3COOH); **II**, 70%, 192—194 (из хлф. + эф.). К 50 *г* диметилового эфира гидрохинона в 200 *мл* кипящего спирта добавляют 200 *г* J_2 и HgO (свежеосажд., 75—100 *г*), выход диметилового эфира 2,5-дииодгидрохинона (**IX**) 70—80%. Смесь 19,5 *г* диметилового эфира моноиодгидрохинона (**X**), 3,5 *г* **IX** и 23 *г* Cu-бронзы медленно нагревают до 260—265° (20—30 мин.), продукт извлекают $CHCl_3$, экстракт фракционируют при 0,5 *мм*; фракцию 200—290° дважды перекристаллизовывают из $(CH_3CO)_2O$, затем из метилэтилкетона, выход **V** из 4 операций 4,5 *г*, т. пл. 188—189°, **IV**, т. пл. 280—290°; гексаацетат **IV**, выход 91%, т. пл. 243—244° (крист., из конц. CH_3COOH или этилгликоля), **III**, выход 90%, (считая на **V**), перекрист. из этилбензоата; не плавится, темнеет при 230°; при восстановительном ацетилировании дает гексаацетат **IV**, выход колич. Полученный из **X** окислением (Posternak и др., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 525) 2,5-диметокси-4,4'-дииоддифенилхинон-2',5' восстановлен Zn-пылью в CH_3COOH, образовавшийся 2,5-диметокси-2,'5'-диокси-4,4'-дииоддифенил, т. пл. 192—193° (из CH_3COOH) метилирован $(CH_3)_2SO_4$ + NaOH в спирте, выход 2,5,2,'5',-тетраметокси-4,4'-дииоддифенила (**XI**)-колич., т. пл. 181,5—182° (из сп.). Смесь 19 *г* **X**, 3,9 *г* **XI** и 23 *г* Cu-бронзы нагрета и затем обработана как при получении **V**; фракция 190—300°/0,4 *мм* (3,8 *г*) извлечена 75 *мл* ацетона, остаток — **VIII** (2,8 *г*), т. пл. 245—246° (из нитробензола или дибутилфталата). Из **VIII** обычным путем получен **VII**, очень нестойкий; октаацетат **VII**, выход колич., т. пл. 215—218,5° (из CH_3COOH или этилгликоля); после перегонки в высоком вакууме и кристаллизации с добавлением CH_3OH т. пл. 212—213° с последующим затвердеванием и вторичным плавлением при 233—234°. **VI** получен из **VII** (как **III**), коричневый ~230°, черный ~350°; чрезвычайно трудно растворим во всех р-рителях, при восстановительном ацетилировании дает октаацетат **VII**; 4,4'-дибром-2,5,2',5'-тетраметоксидифенил, т. пл. 154—155° (из сп.); 4,1''-дибромзамещ. **V**, т. пл. 278—280° (из $(CH_3CO)_2O$); 4,4'''-дибромзамещ. **VIII**, т. пл. 259—261° (из нитробензола). При хроматографировании на бумаге (бзл. + хлф.; 9 : 1, проявление пятен бисдиазотированным бензидином), R_f гидрохинона 0,3; **I** 0,18; **IV** 0,08. Приведены кривые УФ-спектров метиловых эфиров и ацетатов гидрохинона, **I**, **IV** и **VII**. Л. М.

22580. Восстановление госсипола алюмогидридом лития. Ш е р л и, Ш и х а н (The reduction of gossypol with lithium aluminum hydride. S h i r l e y D a v i d A., S h e e h a n W i l l i a m C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4606—4608 (англ.)

При восстановлении госсипола (**I**) посредством $LiAlH_4$ группа CHO переходит в CH_3; после ацетилирования образуется 3,3',8,8'-тетраметил-5,5'-диизопропил-1,1',6,6',7,7'-гексаацетокси-2,2'-динафтил — гексаацетат метилапогоссипола (**II**), а также тетраацетат дезоксигоссипола (**III**). Окислением **II** получен тетраацетат метилапогоссиполона (**IV**). Восстановительное ацетилирование переводит **IV** в октаацетат метилопогидрогоссиполона (**V**). При действии $LiAlH_4$ на дианилиногоссипол индивидуальных продуктов выделить не удалось. 2-Оксинафтальдегид-1 с $LiAlH_4$ дает не 1-метилнафтол-2, а, повидимому, 1-оксиметилнафтол-2. **II** очищен хроматографированием на «флорисиле» (из петр. эф. + бзл., с вымыванием бзл. + эф.), выход 10%, т. пл. 277—279° (из бзл.+ петр. эф.). При замене **I** его комплексом с CH_3COOH выходы **II** более устойчивы. В двух опытах вместо **II** образовался **III** $C_{38}H_{38}O_{10}$, выход 3%, т. пл. 219—225° (из изопропилового сп.+ +петр. эф.). **II** в лед. CH_3COOH окислен CrO_3 + H_2SO_4 (Clark, J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 1475), выход **IV** 22%, т. пл. 262—264° (из сп. + этилацетат). **IV** обработан Zn + $(CH_3CO)_2O$, выход **V** 19%, т. пл. 270—272° (разл.; из ацетона + CH_3OH). Приведены данные ИК-спектров **II** и **IV** (в хлф.) и кривые УФ-спектров **II**, **IV** и **V** (в сп.). В. Н.

22581. Окисление флоридзозида, индуцируемое перекисью водорода, ее регенерация при аутоокислении первичного продукта окисления. Н е й м а н, Л е о н г р, Л а в о л л е (Sur l'oxydation du phloridzoside induite par l'eau oxygénée. Régénération de ce peroxyde par autoxydation du produit d'oxydation primaire. N e u m a n n J o s e p h, L e h o n g r e G e n e v i è v e, m-l l e, L a v o l l a y J e a n M.), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 296—298 (франц.)

Подтверждено предположение (РЖХим, 1955, 52080) о регенерации H_2O_2 в процессе окисления флоридзозида (**I**). После окисления р-ра оксифлоридзозида-1 (**II**) воздухом (pH 9), подкисления до pH 1 и удаления красного оксифлоридзозида-2 активированным углем р-р дает резкую положительную р-цию на H_2O_2; при разложении каталазой получен 51% O_2. **II**, подобно H_2O_2, катализирует окисление **I** воздухом; присутствие каталазы снимает это каталитич. действие и окисляется лишь **II**, присоединяя 1 атом O. В. Н.

22582. Строение мармина, нового кумарина из *Aegle marmelos* Correa, Ч а т т е р д ж и, Ч а у д х у р и (The structure of marmin, a new coumarin of *Aegle marmelos* Correa. C h a t t e r j e e A s i m a, C h o u d h u r y A.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 18, 512 (англ.)

Из молодой коры ствола *Aegle marmelos* Correa выделен мармин $C_{19}H_{26}O_5$ (**I**),т. пл. 125°. При окислении

$$O{=}(\text{кумарин})\text{-}OCH_2CH_2\overset{CH_3\ OH}{C}CH_2CH_2CH_2\overset{OH}{C}(CH_3)_2$$

CrO_3 **I** дает умбеллиферон, ацетон и левулиновую к-ту с выходом 80%. Приводится вероятная структура **I**. В. Н.

22583. Красящие вещества из тлей *Aphididae*. Часть IX. Некоторые реакции растянутых хинонов. Б р а у н, Т о д д (Colouring matters of the aphididae. Part IX. Same reactions of extended quinones. B r o w n B. R., T o d d A. R.), J. Chem. Soc., 1954, Apr., 1280—1285 (англ.)

Исследованы «растянутые» хиноны (имеющие CO-группы в разных циклах): дифенохинон (**I**), 3,5,3',5'-тетраметилдифенохинон (**II**) и периленхинон-3,10 (**III**). На воздухе (~20°) **I** и **II** не присоединяют циклогексиламин (**IV**), пиперидин (**V**) и морфолин, а образуют соответственно 4,4-диоксидифенил (**VI**) и 4,4'-диокси-3,5,3',5'-тетраметилдифенил. В этих же условиях **III** соединяется с **IV** и **V**, а со щелочами на воздухе дает 1-оксипериленхинон-3,10 (**VII**). При действии $HClO_4$ + + $(CH_3CO)_2O$ (35°, несколько дней) **III** переходит (после окисления и гидролиза) в так называемый периленхинон-3,4,9,10 (см. следующее сообщение). 2,11-диоксипериленхинон-3,10 (**VIII**) с **V** на воздухе образует 2,11-диоксипиперидинопериленхинон-3,10 (**IX**). Полученные данные подтверждают мнение авторов, что эритроафины — красящие в-ва тлей — являются производными **III**. Получение **I** — окислением **VI** суспензией $Pb(CH_3COO)_4$ в CH_3COOH (30°), выход 75%,

т. разл. 160°. 3,10-диацетоксиперилен (X) — из III, $(CH_3CO)_2O$ и избытка, Zn-пыли (кипячение, 2 часа), т. пл. 265—270° (разл.; из уксусного ангидрида). Суспензию 1 *г* III в 250 *мл* диоксана + 300 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH кипятят (6 час.) с пропусканием воздуха, осадок Na-соли промывают р-ром NaOH, растворяют в кипящей воде, осаждают VII разб. H_2SO_4, выход 0,6 *г*. 200 *мг* неочищ. VII кипятят (2 часа) с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 200 *мг* CH_3COONa и избытком Zn-пыли, фильтрат смешивают с р-ром CH_3COONa (0°, 1 час), осадок — 1,3,10-триацетоксиперилен (XI) хроматографируют повторно в C_6H_6 на SiO_2, вымывают C_6H_6, выход 130 *мг*, т. пл. 238—239° (разл.; из бзл.). Р-р XI в $CHCl_3$ обрабатывают CH_3OH с несколькими каплями 10%-ного р-ра NaOH, синий осадок Na-соли растворяют в воде, подкисляют разб. H_2SO_4, встряхивают с воздухом, осадок VII очищают возгонкой при 260°/5·10^{-3} *мм*. Из 200 *мг* III и 10 *мл* IV в 20 *мл* пиридина (80°, 24 часа) после разбавления водой и извлечения $CHCl_3$ получают 1-циклогексиламиноперилен-хинон-3,10 (XII), выход 217 *мг*, кристаллизуется из безводн. CH_3OH или $CH_3OH + CHCl_3$, при нагревании разлагается не плавясь, на воздухе образует гидрат $C_{26}H_{21}O_2N \cdot 0,5H_2O$. После гидролиза XII в диоксане 5%-ным водн. р-ром NaOH (кипячение 5,5 часа) выделен VII. Аналогично из 88 *мг* III и 10 *мл* V (80°, 45 мин.) образуется 1-пиперидиноперилен-хинон-3,10 (XIII), выход 45 *мг*, гидрат XII $C_{25}H_{19}O_2N \cdot 0,5H_2O$. Окислением 400 *мг* III посредством $KMnO_4$ в 30 *мл* пиридина + несколько капель воды (90°, 30 мин.) получают 40 *мг* ангидрида 2-оксобензантрен—5,10-дикарбоновой к-ты ((XIV), из нитробензола, возгонка при 260°/5·10^{-3}*мм*), и 60 *мг* диангидрида фенантрен-1,8,9,10-тетракарбоновой к-ты (XV), из нитробензола + CH_3OH). Приведены и обсуждены данные УФ- и ИК-спектров I, II, III VII, VIII, X, XI, XII, XIII, XIV и XV. Часть VIII см. РЖХим, 1954, 44704. В. Н.

22584. Красящие вещества из тлей *Aphididae*. Часть X. Получение и свойства 4,9-диоксиперилен-хинона-3,10. Колдербанк, Джонсон, Тодд (Colouring matters of the aphididae. Part X. Preparation and propertis of 4,9-dihydroxyperylene-3,10-quinone. Calderbank A., Johnson A. W., Tood A. R.), J. Chem. Soc., 1954, Apr., 1285—1289 (англ.)

Вещество, описанное ранее (Sinke и др., Monatsh. Chem., 1929, 51, 205; 52, 13) как периленди-хинон-3,4,9,10, является 4,9-диоксипериленхиноном-3,10 (I). УФ-спектры I и эритроафина-*fb* (II) почти идентичны. I, как и II, соединяется с 2 молями циклогексиламина или пиперидина (в пиридине, ~20°, 6—7 дней). Восстановит. ацетилированием I получен 3,4,9,10-тетраацетоксиперилен (III), близкий по УФ-спектру к тетраацетилдигидроэритроафину *fb*-(IV). Нитрованием 4 *г* перилена (250 *мл* HNO_3, *d* 1,39, кипячение 1 час) получено 2,93 *г* 3,4,9,10-тетранитроперилена (V); с HNO_3 (*d* 1,42), кроме V, образуется пентанитроперилен (VI). Из 1,36 *г* V действием конц. H_2SO_4 (130—140°, 6 час.) с последующей очисткой через нерастворимую Na-соль получают I, выход 550 *мг*, возгонка при 270—290°/10^{-4} —10^{-5} *мм*. I, V и VI кристаллизуются из нитробензола. III (кристаллизуется из этилбензоата) с нитробензолом образует кристаллич. сольват $C_{28}H_{20}O_8 \cdot C_6H_5NO_2$. При гидролизе III водно-спирт. р-ром NaOH (кипячение, 15 мин.) образуется I. *Бис*-бороацетат I $C_{28}H_{20}O_{12}B_2$ (VII) получен из 16 *мг* I и 16 *мг* H_3BO_3 в $(CH_3CO)_2O$ (100°, 30 мин.), выход 21 *мг*. Дициклогексиламино-4,9-диоксипериленхинон-3,10 (VIII) и дипиперидино-4,9-диоксипериленхинон-3,10 (IX) кристаллизуются из пиридина + водн. спирт. Бромированием 250 *мг* I по Цинке получен тетрабромид $C_{20}H_6O_4Br_4$ (X), выход 62 *мг*, возгонка при 290—295°/5·10^{-5} *мм*. Приведены данные УФ-спектров I, III, V, VI, VII, VIII, IX, X, ИК-спектров I, III, VII, VIII, IX и кривые УФ-спектров, I, II, III и IV. Повидимому, I и VII содержат новые циклы в результате образования координационных связей CO...HO и CO...B. В. Н.

22585. Красящие вещества из тлей *Aphididae*. Часть XI. Пигменты из *Hamamelistes*. Мак-Доналд (Colouring matters of the aphididae. Part XI. Pigments from *Hamamelistes* species. MacDonald S. F.), J. Chem. Soc., 1954, July, 1378—1381 (англ.)

Тли *Hamamelistes spinosus* и *H. betulae* содержат пигменты типа гетероафинов (1% веса живых насекомых), которые при автолизе превращаются в родоафин $C_{30}H_{22}O_{11}$ (I). Восстановлением I (J. Chem. Soc., 1952, 4925) получен диоксиэритроафин, по сравнению с которым I содержит лишний O-атом с неизвестной функцией. Приведены данные УФ- и ИК-спектров. В. Е.

22586. Изучение аукубина. 5. Получение и свойства тетрагидроангидроаукубигенина. Фудзисэ (青木配糖體の研究.) (第5報). テトラヒドロアンヒドロアウクビゲニンについて. 藤瀬新一郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 9, 725—727 (япон.)

Получен ряд производных тетрагидроангидроаукубигенина $C_9H_{14}O_3$ (I). Окислением I переведен в тетрагидроангидроаукубигенон $C_9H_{12}O_3$ (II), он выделен более чистым и с лучшим выходом, чем ранее (Karrer P., Schmid H., Helv. chim. acta, 1946, 29, 525). I получен гидрированием аукубина с Pt или скелетным Ni в водно-спирт. среде + NaOH (до pH 8) с последующим гидролизом водн. H_3PO_4 (J. Chem. Soc. Japan, 1941, 62, 361; 1950, 71, 3), выход I соответственно 69 и 66,5%, т. пл. 85° (из бзл. или абс. сп. + петр. эф.), т. кип. 96°/0,05 *мм*; $[\alpha]_D^{19,6}$ +51,5° (сп.), после перегонки $[\alpha]_D^{19,6}$ +49,4°. *n*-Нитробензоат I, т. пл. 129,5° (из сп.); бензоат I, т. пл. 83—84° (из водн. сп., после возгонки в вакууме), оптически неактивен, но при гидролизе снова дает оптически активный I. Формиат I, т. пл. 56° (после возгонки в вакууме), d_4^{76} 1,2114, d_4^{86} 1,1948, n_D^{76} 1,4800, n_D^{86} 1,4771. α-Нафтилуретан I, т. пл. 164° (из CH_3OH + сп.) К 3,4 *г* I в 10 *мл* воды добавляют по каплям р-р 2,2 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 4 *г* конц. H_2SO_4 в 15,5 *мл* воды (7 час., 40—50°), извлекают II эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 из C_6H_6 + петр. эфир (3 : 1) и возгоняют в вакууме, выход II 1 *г*, т. пл. 77—78° (из бзл. + петр. эф.), т. кип. 87—87°/0,01 *мм* с частичным разложением, $[\alpha]_D^{17}$ —41,3° (сп.). *n*-Нитрофенилгидразон II, т. пл. 238°. Оксим и семикарбазон II не кристаллизуются. Продукт конденсации II с *м*-нитробензальдегидом (в сп. + щелочь), т. пл. 168—172°. В. Н.

22587. Строение сезамолина и его стереохимические отношения с сезамином, азаринином и пинорезинолом. Бероза (The structure of sesamolin and its stereochemical relationship to sesamin, asarinin and pinoresinol. Beroza Morton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3332—3334 (англ.)

Правильность предложенного ранее строения сезамолина (I) — 2-(3,4-метилендиоксифенокси)-6-(3,4-метилендиоксифенил)-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октана — подтверждена выделением двух новых продуктов окислительного расщепления I: при окислении перманганатом образуется пиперониловая к-та (II), что доказы-

вает наличие в молекуле второй 3,4-метилендиоксифениловой группы, связанной непосредственно с C-атомом; при окислении посредством конц. HNO_3 образуется ди-γ-лактон α,β-*бис*-(оксиметил)-янтарной к-ты (III) — это доказывает правильность строения центрального ядра I. III и дилактон, выделенный из продуктов расщепления сезамина, идентичны дилактону, выделенному ранее из диметилового эфира дибромпинорезинола (Erdtman H., Gripenberg J., Acta chem. Scand., 1947, 1, 71) и из небромированного пинорезинола (РЖХим, 1955, 49076) и имеющему, по данным этих авторов, *цис*-конфигурацию. Дилактон из азаринина (IV) является оптич. антиподом III. 1 *г* I растерли с 18 *мл* конц. HNO_3, на другой день выпарили в вакууме (т-ра бани 80°). Р-р остатка в воде (~50 *мл*) нейтрализовали до pH 5—6, профильтровали, экстрагировали с помощью $CHCl_3$ (8 раз по 60 *мл*). Остаток после выпаривания $CHCl_3$ растворили в горячем C_6H_6 и упарили, кристаллы III промыли сухим эфиром, выход 22%, т. пл. 160—161°, $[\alpha]^{36}_D + 210°$ (*c* 1,01; в воде), число омыления 73. Дилактон из IV получен аналогично, выход 17 *мг* (из 1 *г* IV), т. пл. 160—161°, $[\alpha]^{30}_D$ —204° (*c* 0,49), число омыления 73. При растворении равных кол-в III и дилактона из IV в горячем C_6H_6 и медленном выпаривании выпадают кристаллы *dl*-дилактона, т. пл. 137—138°. Приведены результаты исследования ИК-спектра I. Р. Т.

22588. **Строение свитенина — негорького вещества из семян *Swietenia macrophylla* King. Чакраварти, Чаттерджи** (On the constitution of swietenine: the non-bitter principle of the seeds of *Swietenia macrophylla*, King. Chakravarty Tarakeswar, Chatterjee Asima (Neè MoOkerjee)), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 3, 179—186 (англ.)

Свитенин $C_{18}H_{24}O_5$ (I) выделен вместе с горьким в-вом — свитенолидом из семян *Sw. macrophylla* (*Meliaceae*) методом, описанным ранее (Chakravarty, Guha Sirkar, J. Ind. Chem. Soc., 1951, 28, 207). По хим. и спектральным данным в I имеются: кольцо α,β-ненасыщ. γ-лактона, группы —OH, —OCH_3, CO и 2 группы C—CH_3. I очищен хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием $CHCl_3$, т. пл. 260° (разл.; из CH_3COOH), $[\alpha]^{30}_D + 133,5°$ (*c* 4,25; хлф.). При гидролизе I в спирт. р-ре (*c* 0,1, н. NaOH, кипячение, 1 час) образуется свитеновая к-та $C_{18}H_{26}O_6$ (II), т. пл. 210° (разл.). Нагреванием 0,1 *г* II (10 мин., водяная баня) с 5 *мл* разб. HCl (к-та) получен *изо*-I, выход 30 *мг*, т. пл 262° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон I, т. пл. 182° (разл.). Пирилиевая соль из I и салицилового альдегида (в $CHCl_3 + CH_3OH$, с насыщ. HCl (газ), 0°) нерастворима в спирте, не плавится до 320°. Ацетат I не кристаллизуется. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I и ИК-спектра *изо*-I. УФ-спектры I и *изо*-I идентичны. В. Н.

22589 Д. **Синтетические исследования в области хинных алкалоидов. Малина Ю. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1955

См. также: Углеводы и родств. соед. 23634, 23635; 7393Бх. Стероиды 23678—23691. Алкалоиды 7778Бх, 7779Бх. Витамины 22339, 23675—7585Бх. Антибиотики 23671, 23695, 23696, 23700—23702. Аминокислоты и белки 21757, 23463, 23510, 23530; 7336Бх, 7337Бх, 7360Бх, 7467Бх, 7472—7478Бх. Др. природн. в-ва 7674Бх, 7785Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

22590. **Структура волокон тимонуклеата натрия. II. Цилиндрическая функция Паттерсона. Франклин, Гослинг** (The structure of sodium thymonucleate fibres. II. The cylindrically symmetrical Patterson function. Franklin Rosalind E., Gosling R. G.), Acta crystallogr., 1953, 6, № 6—8, 679—685 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование наиболее упорядоченной формы Na-соли дезоксирибонуклеиновой к-ты (I). Условия образования такой формы и техника съемки описаны раннее (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 11197). На рентгенограмме наблюдалось 66 независимых рефлексов, распределенных по 9 слоевым линиям. Вследствие неоднозначности индицирования определение параметров решетки затруднено. Найдены следующие значения параметров: $a = 22,0$; $b = 39,8$; $c = 28,1$ A, $\beta = 96,5°$; пространственная группа *C* 2. Плотность I при относительной влажности 75% равна 1,47. Число нуклеотидов в элементарной ячейке колеблется от 54 до 46 в предположении, что нуклеотиды связывают от 4 до 8 молекул H_2O соответственно. Измерения положений рефлексов на микрофотографии производились при помощи проектирования ее на белый экран с 10-кратным увеличением. Измерение интенсивностей проводилось по шкале также на проекторе. При определении интенсивностей учитывались следующие основные поправки: влияние на форму пятен (размазывание) некоторой дезориентации кристаллов в волокне в направлении оси волокна и вокруг нее, влияние на фотографич. максимум геометрич. расширения пятен под малыми углами. Измеренный максимум следует умножить на dl'/dl, чтобы получить истинный (dl— дуга рефлекса в пространстве обратной решетки, dl'— фотографич. дуга рефлекса). Другие поправки (на не вполне перпендикулярную съемку, на поглощение, на измерение расстояния образец — пленка в зависимости от θ и т. п.) дают изменение интенсивности в пределах погрешности ее измерения. Учитывался также температурный фактор exp $(-a^2s^2)$, $a = 4,56$. Е. Ш.

22591. **Инфракрасные спектры и структура коллагена. Рамачандран** (Infrared spectrum and structure of collagen. Ramachandran G. N.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 3, 600—601 (англ.)

Для коллагена установлено соответствие между предположенной схемой его строения и данными о дихроизме полос поглощения в ИК-области. При частоте 1650 $см^{-1}$ угол α между направлением колебаний атомов в группе CO и осью волокна равен 84°, при 3300 $см^{-1}$ (растяжение связи NH) α = 85°, при 1550 $см^{-1}$ (деформация NH в плоскости плюс растяжение C — N) α = 41° и α = 45°, при 650 $см^{-1}$ (деформация NH вне плоскости) α = 52°. Эти данные подтверждают, что 10 аминокислот в кристалле коллагена образуют спираль из трех витков, что находится в согласии с результатами рентгеновского анализа. Н. Л.

22592. **Статистическая механика гибких линейных полимеров. I. Моменты расстояния между концами полимера. Санто** (Statistical mechanics of flexible linear polymers. I. Moments of end-to-end distance

of a polymer. Saitô Nobuhiko), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 5, 780—785 (англ.)

Рассмотрено влияние объемных эффектов на размеры полимерных цепей в р-ре. Функция распределения для расстояния между крайними сегментами цепи номеров O и N имеет вид: $\rho(\mathbf{r}_O, \mathbf{r}_N; \xi) = \int_{r_{ON=\text{const}}} \ldots \int \exp \times [-\beta E(\xi)] \prod_{i=1}^{N-1} d\vec{r}_i / Q$, где Q — нормировочный фактор, $E(\xi) = \xi \sum_{i,j} \varepsilon(r_{ij}^{i=1})$, $\beta = 1/kT$, $\varepsilon(r_{ij})$ — энергия взаимодействия между сегментами i и j, а ξ — параметр, равный единице для реальной цепи и нулю для цепи без объемных эффектов. Дифференцирование этого выражения по ξ дает ур-ние, связывающее $\partial\rho/\partial\xi$ с функциями распределения для радиусов-векторов 4 сегментов: $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_k$, $\mathbf{r}_N$. Автор получает интегро-дифференциальное ур-ние для функций, полученных из функций $\rho(\mathbf{r}, k; \xi)$ и $\varepsilon(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}, k; \xi)$ в результате однократного и двукратного лапласовых преобразований. Для подсчета функции $\varepsilon(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}, k; \xi)$ и ее лапласовых преобразований вводится интегральное ур-ние, связывающее функции $\rho(\mathbf{r}, k; \xi)$ и $\rho(\mathbf{r} - b_k, k-1; \xi)$ ($\vec{b}_k$ — радиус-вектор k-го звена), и предполагается, что $\varepsilon(\mathbf{r})$ бесконечно при $(\mathbf{r}) < a$ и равно нулю при $(\mathbf{r}) \geqslant a$. Решение указанного интегро-дифференциального ур-ния и применение обратного преобразования Меллина дают выражение для среднего значения любых четных степеней расстояния r между концами цепи. В частности, для $\overline{r^2}$ автор получает выражение $\overline{r^2} = b^2 N \{1 + (4/3)\cdot(\sigma/\pi)^{1/2}\cdot(a/b)^3 [1 + (1/5) \times (a/b)^2 + \ldots] \sqrt{N}\}$ (b — длина сегмента), совпадающее с результатом, полученным ранее рядом авторов (Teramoto E., Busseiron Kenkyu, 1951, **39**; 1; РЖХим, 1953, 8330). О. П.

22593. **Молекулярный вес поливинилацетата из данных по светорассеянию и вязкости. Чинаи, Шерер, Леви** (Molecular weight of polyvinyl acetate by light scattering and viscosity techniques. Chinai S. N., Scherer P. C., Levi D. W.), J. Polymer. Sci., 1955, **17**, № 83, 117—124 (англ.; резюме нем., франц.)

Определены средневесовые мол. веса 8 фракций поливинилацетата из данных по светорассеянию и значения характеристич. вязкости $[\eta]$ в ацетоне. Установлено соотношение между $[\eta]$ и мол. весом M_W вида: $[\eta] = 8{,}6 \cdot 10^{-5} M_W^{-0{,}74}$. Отклонения от этого соотношения для наибольшего мол. веса 660 000 объясняются авторами наличием разветвленных молекул в высокомолекулярной фракции. Величина константы Хаггинса k' в ур-нии $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$ лежит в пределах 0,25 — 0,44, не показывая какой-либо связи с мол. весом. Установлена зависимость между среднеквадратичным расстоянием между концами цепи, определенным из асимметрии светорассеяния, и мол. весом вида: $(\overline{r^2})^{1/2} = 0{,}40\ \overline{M}_W^{0{,}57}$. Значения в $(\overline{r^2})^{1/2}$ в «хорошем» р-рителе (ацетон) примерно в 3 раза больше теоретич. значения, найденного при допущении свободного вращения. Среднее значение константы Ф Флори равно $1{,}98 \cdot 10^{21}$. Установлена эмпирич. связь между вторым вириальным коэфф. осмотич. давления A_2 с $[\eta]$, $(\overline{r^2})^{1/2}$ и M. Отношения $A_2 M/[\eta]$ и $A_2 M^2/(\overline{r^2})^{3/2}$ не зависят от мол. веса и имеют значения соответственно 142 и 0,28. Ю. Л.

22594. **Прямое аналитическое доказательство пригодности распределения Флори — Шульца для молекулярных весов для найлона 6. Херманс, Хейкенс, Ван-Вельден** (A direct analytical test of the Flory-Schulz distribution in nylon 6 type equilibrium polymers. Preliminary Communication. Hermans P. H., Heikens D., Van Velden P. F.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 451—457 (англ.; рез. франц., нем.)

Распределение мол. весов в полимере по Флори — Шульцу выражается ур-нием $Pn_i = N$ (P — средняя степень полимеризации, n_i — число молекул аминокапроновой к-ты, N — общее число цепей). Показано, что для найлона 6 при P от 14 до 90, это ур-ние дает правильные результаты. Фракционирование производилось путем хроматографич. разделения. Расчеты велись по ур-нию: $113\ P + 18 = M/N$ (M — вес данной фракции в *г*, 113 — мол. вес мономерного остатка в цепи). Число концевых NH_2- и COOH-групп в фракции определялось потенциометрически. Для этого навеска растворялась в отсутствие O_2 при 130° в бензиловом спирте и титровалась 0,1 н. KOH или 0,1 н. HCl. Число NH_2- и COOH-групп оказалось практически одинаковым. Отклонения от ур-ния Флори — Шульца наблюдаются только при $P > 90$. А. П.

22595. **Аномалии при фракционировании, обусловленные ассоциацией полимеров. Менчик** (Fractionation anomalies in the light of polymer association. Menčik Zdeněk), J. Polymer., Sci., 1955, **17**, № 83, 147—151 (англ.)

На примере поливинилхлорида для нескольких систем р-ритель — осадитель обнаружены значительные отклонения от распределения между двумя фазами, предусмотренного теорией. Помимо «нормальных» систем, для которых точка осаждения γ' (объемная доля осадителя, вызывающая при добавлении помутнение) связана с характеристич. вязкостью $[\eta]$ ур-нием $\gamma' \text{-} e/[\eta] + e$, существует большое число систем, для которых точное фракционирование по мол. весу практически невозможно. Примерами таких систем могут служить тетрагидрофуран — амиловый спирт или циклогексанон — бутиловый спирт; γ' определены посредством графич. экстраполяции линейного участка кривой зависимости между интенсивностью рассеянного света и объемом осадителя, добавленного к значению начального рассеяния перед осаждением. Наблюдаемый на полученных кривых перегиб исключает возможность фракционирования. Этот результат объясняется предположением об ассоциации молекул полимера до разделения фаз. И. П.

22596. **Дополнение к моей работе «Об аномалиях повышения относительной вязкости при сильных разведениях в растворах высокополимеров». Умштеттер** (Nachtrag zu meiner Arbeit: «Über Anomalien der relativen Viskosisätserhöhung bei extrem verdünnten Lösungen Hochpolymerer». Umstätter H.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 1, 65—67 (нем.)

Дополнение к РЖХим, 1955, 9339. Ю. Л.

22597. **Характеристическая вязкость линейных и разветвленных высокополимеров. Петерлин** (Die Viskositätszahl bei linearen und verzweigten Hochpolymeren. Peterlin A.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 5, 412—419 (нем.)

Ур-ние вязкости Флори (Fox, T. G., Flory P. J., J. Phys. Coll. Chem., 1949, **53**, 197) $[\eta] = \Phi\alpha^3/M$, в котором $\Phi = 2{,}110^{32}$ мол.$^{-1}$, а d — диаметр молекулярного клубка, с удовлетворительной точностью описывает зависимость характеристич. вязкости $[\eta]$ от мол. веса для линейных полимеров средних и высоких степеней полимеризации. Это ур-ние может быть применено и для случаев полимеров с равномерно разветвленной цепью, однако при этом удовлетворительное согласие с эксперим. результатами может

быть достигнуто при введении в него вместо d радиуса инерции молекулы. На примере полиметилметакрилата приведен упрощенный метод расчета радиуса инерции молекулярных клубков равномерно разветвленных макромолекул. Рассмотрена возможность более точного решения проблемы при учете взаимодействия отдельных элементов цепи и эффекта заполнения пространства. И. П.

22598. **Приведенные вязкости растворов полиэлектролитов в присутствии добавленных солей.** Т е р а я м а, У о л л (Reduced viscosities of polyelectrolytes in the presence of added salts. T e r a y a m a H i r o s h i, W a l l F. T.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 357—365 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучена зависимость приведенной вязкости р-ров K-соли сульфата целлюлозы, K-соли поливинилсульфата и полиакрилата K от конц-ии c при добавлении солей. Показано, что при разбавлении р-ром соли той же конц-ии c_1, что и конц-ия малых ионов в исходном р-ре c_0 («изоионное» разбавление), $\eta_{уд}/c$ возрастает, подчиняясь ур-нию, аналогичному ур-нию Фуосса и Штраусса $\eta_{уд}/c = \alpha/(1-\beta\sqrt{c/c_0})$, где α и β — параметры, причем β не зависит от конц-ии разбавителя. Можно подобрать такую конц-ию соли в разбавителе, что зависимость $\eta_{уд}/c$ от c будет линейна в широком интервале конц-ий, причем необходимое для этого отношение $r = c_1/c_0$ не зависит от c_0, но зависит от степени нейтр-ции полиэлектролита. Авторы считают, что при таком способе разбавления в р-ре все время сохраняется постоянная эффективная конц-ия противоионов, благодаря чему не изменяется форма макромолекул. Е. С.

22599. **Вязкость, диффузия и седиментация растворов полиакрилонитрила.** Б и с ш о п с (Viscosity, diffusion, and sedimentation of polyacrylonitrile solutions. B i s s c h o p s J.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 81—88 (англ.; рез. франц., нем.)

Вычислены мол. веса M пяти фракций двух образцов полиакрилонитрила из данных по константам седиментации S, определенных в ультрацентрифуге при 60 000 об/мин, и коэфф. диффузии, определенных методом Ламма. Зависимость $[\eta]$ в диметилформамиде от M выражается ур-нием $[\eta] = 1{,}66\cdot10^{-4}M^{0{,}81}$. Для универсальной константы $\Phi^{1/3}P^{-1}$, вычисленной по ур-нию Манделькерна и Флори получено значение $2{,}5\cdot10^{-6}$, хорошо совпадающие с соответствующими данными для других систем полимер — растворитель, что согласуется с последней теорией Флори (Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Cornell Univ. Press, 1953), основанной на концепции эквивалентных сфер. Распространение этой концепции на область небольших конечных конц-ий приводит к следующему ур-нию для концентрационной зависимости S: $S = S_0/(1 + K[\eta]c)$, в котором K является универсальной константой, не зависящей от M и равной $\sim 1{,}6$ для полимеров с наиболее гибкими цепями. И. П.

22600. **Предварительное сообщение о влиянии адсорбции на размеры капилляров вискозиметров.** Э р н (Preliminary report on the influence of adsorption on capillary dimensions of viscometers. Ö h r n O l o v E.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 137—140 (англ.)

При измерениях вязкости р-ров полимеров обычно не учитывают систематич. ошибок, обусловленных тем, что вследствие адсорбции полимера на стенках капилляра уменьшается диаметр последнего и соответственно увеличиваются на несколько процентов время истечения и величина приведенной вязкости; при очень низких конц-иях этот эффект становится более заметным. Учет указанного эффекта приводит к линейной зависимости $\eta_{уд}/c$ от $1/r$ (r — радиус капилляра), из которой найдена толщина адсорбционного слоя для полистирола в толуоле, равная 1—2 молекулярным диаметрам. На основе полученных результатов могут быть объяснены аномалии в вискозиметрич. измерениях при низких конц-иях и завышенные значения k' для наиболее низкомолекулярных фракций при вискозиметрич. исследовании стандартных фракций полистирола. И. П.

22601. **Эффект Максвелла в растворах макромолекул. Угол угасания при очень больших градиентах скорости.** С е р ф (Effect Maxwell dans les solutions de macromolécules: comportement de l'angle d'extinction aux gradients de vitesse très élevés. C e r f R o g e r), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 3, 145—151 (франц.)

Дано теоретич. рассмотрение зависимости угла угасания χ от градиента скорости потока G при больших значениях градиента для р-ров, содержащих эластичные сферы. Из предлагаемой теории следует, что предельное значение угла угасания при больших градиентах не равно нулю и, таким образом, находится в согласии с эксперим. данными, полученными для р-ров цепных макромолекул. Предполагается, что двулучепреломление р-ра возникает в результате как статич. анизотропии частиц, обусловленной деформацией эластич. сфер в эллипсоиды, расположенные своими главными осями параллельно направлению потока, так и динамич. анизотропии, которая обусловлена наличием потока внутри частицы, определяемого скоростью деформации частиц. Наличие динамич. составляющей двулучепреломления (аналогичной двулучепреломлению чистой жидкости — угол угасания составляет 45° с направлением потока) приводит к тому, что оптич. оси частиц не совпадают с их геометрич. осями. Величина χ_0 дается выражением $\sin 2\chi_0 = P_L/P\cdot[2\eta_0/(2\eta_0+\eta_i)]$, где η_0 — вязкость р-рителя, η_i — внутренняя вязкость частицы, P и P_L характеризуют соответственно полное и динамич. двулучепреломление р-ра (их отношение может быть получено из эксперим. данных по величине двулучепреломления р-ров различной конц-ии). Рассчитанные таким образом значения χ_0 хорошо согласуются с эксперим. значениями для полиизобутилена (Цветков В., Фрисман Э., Acta Physicochim USSR, 1945, 20, 61) и полиметилметакрилата (Цветков В., Петрова А. Ж. физ. хим., 1949, 23, 368) при использовании эмпирич. ур-ния $\mathrm{tg}\,2\chi - \mathrm{tg}\,2\chi_0 = 6\,kT/G\eta W$ (W — коэфф. вращательного трения). И. П.

22602. **Опыты над раствором полимера в неоднородных электрических полях.** Д е б а й, Д е б а й, Э к с т е й н, Б а р б е р, А р к у э т т е (Experiments on polymer solution in inhomogeneous electrical fields. D e b y e P., D e b y e P. P., E c k s t e i n B. H., B a r b e r W. A., A r q u e t t e G. J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 152—153 (англ.)

Изучено поведение р-ров полистирола, помещенных в неоднородное электрич. поле (конденсатор, состоящий из цилиндра с центральной тонкой проволокой). Если поляризуемость молекул полимера больше поляризуемости молекул р-рителя, то при наложении напряжения молекулы полимера будут собираться в местах наибольшей силы поля, т. е. вблизи центральной проволоки. Так как потенциальная энергия молекул полимера пропорциональна его поляризуемости и квадрату силы поля в данной точке, то в равновесии установится больцмановское распределение. Это позволяет связать наблюдаемые конечные изменения конц-ии с мол. весом. Поскольку равновесие устанавливается

в течение определенного периода, то, изучая распределение в этот период, можно, как и в опытах по седиментации, получать сведения о распределении мол. весов полимера. Поставленный опыт заключался в измерении изменения емкости конденсатора в результате концентрационной перегруппировки. При частоте 5 *мгц* для 1%-ного р-ра полистирола (мол. вес 600 000) в циклогексане изменение резонансной частоты составило 20 *гц*. Равновесие устанавливалось за 3 мин. С целью обнаружить изменения конц-ии изготовлена решетка из 60 бритвенных лезвий, разделенных покровными стеклами. Решетка погружалась в 1%-ный р-р в толуоле и служила электродом; вторым электродом являлась плоская пластина. При приложении напряжения и пропускании через решетку пучка света получен диффракционный спектр, обусловленный накоплением полимера в части р-ра у лезвий, где электрич. поле особенно сильно. Таким образом удалось обнаружить очень малые изменения конц-ии. Диффракционный спектр получен также и для чистых жидкостей, что, по мнению авторов, связано с электрострикцией. Для использования наблюдаемых эффектов для определения мол. весов измеряется интенсивность спектров первого порядка. Ю. Л.

22603. **Концентрационная зависимость реологического поведения системы полиизобутилен-декалин. Де-Уитт, Марковиц, Падден, Запас** (Concentration dependence of the rheological behavior of the polyisobutylene-decalin system. DeWitt T. W., Markovitz H., Padden F. J., Jr, Zapas L. J.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 2, 174—188 (англ.)

Исследованы динамич. модуль, динамич. вязкость и вязкость установившегося потока для системы полиизобутилен-декалин в интервале частот 10^{-3}—10^{3} сек$^{-1}$ при весовых конц-иях полиизобутилена 3,5—20%. Зависимости исследованных величин от конц-ии имеют в каждом случае одинаковую форму для всех конц-ий. Приведение данных к стандартному состоянию по методу Ферри (Ferry J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3746) показало, что кривые динамич. свойств накладываются друг на друга только при низких конц-иях, но начиная от 8% наблюдаются отклонения от приведенной кривой. Эмпирич. путем было найдено, что метод приведения переменных для конц-ии выше 8%, а также для твердого полимера дает хорошие результаты, если в ур-ния приведения подставить вместо c (конц-ия) значение c^2. Квадратичную зависимость модуля от конц-ии в области выше 8% авторы объясняют наличием временной гель-структуры, образованной за счет связей между молекулами; число таких связей пропорционально квадрату числа мономерных единиц в объеме. По методу Ферри во втором приближении (Ferry J. D. и др., Industr. and Engng. Chem., 1952, **44**, 703) вычислена функция распределения релаксации из данных по модулям и вязкости с использованием значений c^2. Ю. Л.

22604. **Удельный вес поливинилового спирта и его производных. Сонэ, Хирабаяси, Сакурада** (ポリビニルアルコール及びその誘體の比重について. 會根康夫, 平林清, 櫻田一郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 98, 277—282 (япон.)

Определены уд. веса поливинилового спирта и его неполных ацетатов и формалей флотационным методом в смеси C_6H_6, $C_6H_5NO_2$ и CCl_4. Уменьшение уд. веса в зависимости от числа ацетильных и формалевых групп значительно в области 0—15% и мало в другой области.

Chem. Abstr., 1955, 49, № 8, 5075; T. Katsurai

22605. **Связывание красителей высокополимерами. Остер** (Dye binding to high polymers. Oster Gerald), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 235—244 (англ.; рез. франц., нем.)

Обзор исследований по механизму связывания красителей высокополимерами (белки, поливинилпирролидон, водорастворимая мочевиноформальдегидная смола) и по изменению фотохим. и спектральных свойств красителей при связывании. Описан флуорометрич. метод исследования связывания красителей. Библ. 47 назв. Р. К.

22606. **Электромеханические аналогии. Кегель** (Elektro-mechanische Analogien. Kegel Günter), Kolloid-Z., 1954, **135**, № 3, 125—133 (нем.)

Формально исследуются возможные электромеханич. аналогии для модели, состоящей их трех элементов: электрические — из самоиндукции, емкости, омич. сопротивления; механические — из масс, пружин, элементов с трением, пропорциональным скорости. Аналогии можно проводить при выполнении следующих двух условий: 1) каждому элементу механич. схемы соответствует элемент электрич. и обратно; 2) соответствующие физ. величины пропорциональны друг другу, причем пропорциональность между двумя парами величин устанавливается произвольно. Тогда соотношения между другими величинами получаются как следствие. Возможны 13 аналогий, при которых структура механич. схемы совпадает с электрич. Среди них имеется 5 аналогий, при которых все 3 элемента механич. схемы имеют соответствие в электрич.; 4 аналогии, при которых массы и самоиндукции не имеют аналогов; 4 аналогии, при которых их нет у емкостей и пружин. Возможны также 13 аналогий, при которых электрич. схема должна быть заменена на дуальную, т.е. на схему, в которой соотношения между токами заменяются соотношениями между напряжениями и наоборот. Имеются две аналогии, которые приводят к пропорциональности между энергиями. Приводится также пример тривиальной аналогии, когда соответствие устанавливается только между массой и самоиндукцией, и другим величинам аналогов нет, и ошибочной аналогии, когда не выполняется 1-ое условие. Указывается, что, хотя всякой механич. схеме соответствует электрич., возможны такие электрич. схемы, механич. аналоги которых лишены физ. смысла. Рассмотрен ряд примеров. Т. Х.

22607. **Теория механохимических систем. Асакура, Иман, Осава** (Theory of mechanochemical systems. Asakura Shô, Imai Nobuhisa, Oosawa Fumio), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 71, 499—510 (англ.; рез. франц., нем.)

Дана электролитич. теория набухания и сжатия механохимич. систем, основанная на применении к этим системам теории р-ров полиэлектролитов. Рассмотрена модель системы в виде длинной и тонкой макроскопич. нити из полимера, молекулы которого имеют достаточно большое число слабоосновных одновалентных групп; нить окружена цилиндрич. объемом р-рителя, содержащего некоторое кол-во молекул сильной к-ты. Распределение потенциала и зарядов в системе найдено путем приближенного решения ур-ния Пуассона, в предположении, что относительное отклонение от микроскопич. нейтрализации мало (т. е. $\lambda = (\rho_+ - \rho_-)/\rho_+ \ll 1$, где ρ_+ и ρ_- — плотности, соответственно заряженных групп полимера и противоионов). Это предположение оказывается справедливым везде, кроме очень тонкого слоя у поверхности нити. На основании полученного решения найдено выражение для электростатич. части свободной энергии $F_{el} = -2t_0(2+t_0)\,kT\,(DkT/e_0^2)^{1/2}(nl)^{1/2} - nkT\ln v$, где n — число заряженных групп полимера (или равное ему число противоионов), l — длина нити, v — ее объем,

$t_0 \approx 0{,}45$ — постоянная. Первый член выражения представляет собой энергию и мал в случае макроскопич. нити, так как пропорционален ее поверхности; второй — представляет собой энтропию распределения противоионов и зависит от объема нити. Считая, что полная свободная энергия геля полиэлектролита $F = F_{el} + F_g$, где F_g — свободная энергия геля в случае отсутствия в нем зарядов, и использовав ф-лу для F_g (Hill T. L., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1259), авторы получили выражение для зависимости растяжения нити от натяжения и степени нейтрализации ξ; например, для свободного набухания зависимость имеет вид: $\alpha^2 B = N\xi$, где α — относительное удлинение, N — полное число основных групп в полимере, B — фактор, учитывающий конечную длину макромолекулы: $B = 1 + [0{,}6\alpha^2/(Z - \alpha^2)]$ (Z — число сегментов в молекулярной цепочке). Это соотношение проверено путем сопоставления с эксперим. данными, взятыми из литературы. Е. С.

22608. Теория быстрой релаксации напряжения пластичных полимеров на основе модели эффективной сетки. Накада (高分子固體の早い張力緩和に對する Virtual Network 模型. 中田修), 物性論研究, Бусэйрон кэнкю, 1955, № 80, 84—90 (япон.)

Клиновидный спектр релаксации напряжения в полиизобутилене интерпретируется при помощи простой модели, согласно которой релаксирующий образец находится в равновесии лишь в определенных участках и в определенные отрезки времени. Пределы участков локального равновесия в линейном полимере определяются эффективной длиной цепи n, возрастающей приблизительно от нуля до фактич. длины ячейки за счет напряжения, которое предполагается равным равновесному напряжению в гипотетич. образце, имеющем истинно сетчатую структуру с длиной ячейки, равной n. Релаксационный спектр, полученный на основании этих представлений для n, совпадает с эксперим. спектром. См. Tobolsky A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3786.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 13, 9318. Hideaki Chihara

22609. Динамико-механические свойства полиметилметакрилата в широком интервале частот. Максуэлл (Dynamic mechanical properties of polymethyl methacrylate over a wide frequency range. Maxwell Bryce), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 151—153 (англ.)

Предложен простой метод изучения динамико-механич. свойств вязкоэластичных материалов. Балка круглого сечения, сделанная из исследуемого материала, закрепляется как консоль в патроне, который при помощи двигателя приводится во вращение с круговой частотой ω. К свободному концу балки подвещен груз C. При вращении свободный конец примет некоторое стационарное положение, которое характеризуется расстояниями X и Y от проекции центра вращения. При этом каждое волокно балки испытывает синусоидальные напряжения растяжения и сжатия. Из величин X и Y можно найти вещественную часть комплексного модуля E_1, зная размер балки и вес груза C. Из отношения Y/X может быть найден пропорциональный ему фактор потерь E_2/E_1. Для полиметилметакрилата по предложенному методу измерены величины X и Y в зависимости от т-ры и частоты в интервале частот $6 \cdot 10^{-4}$—$1{,}6 \cdot 10^{2}$ и т-р 30—80° и найдены величины E_1 и E_2/E_1. Ю. Л.

22610. Молекулярные помехи. Хас, Ливингстон (Molecular entanglements. Haas Howard C., Livingston Daniel I.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 135—136 (англ.)

Повторный сдвиг пленок полистирола улучшает их механич. свойства (повышает т-ру размягчения и ударное сопротивление) при отсутствии заметных изменений молекулярных параметров. Авторы объясняют наблюдаемое явление увеличением молекулярных помех в результате повторного сдвига. Поэтому они предполагают, что могут иметь место существенные различия в структуре изотропного аморфного полимера, зависящие от метода приготовления образцов. Свойства пленок должны зависеть также от состава смеси р-рителей, из которой готовится пленка, причем термодинамически плохой р-ритель должен давать пленки с большей степенью молекулярных помех. Ю. Л.

22611. О форме поперечного сечения и степени ориентации образцов, подвергнутых холодной вытяжке. Мюллер, Еккель (Über Querschnittsform und Orientierungszustand bei kaltverstreckten bändchenförmigen Proben. Müller F. H., Jäckel K.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 1, 30—31 (нем.)

Исследована величина двойного лучепреломления на поперечных срезах подвергнутых холодной вытяжке пленок полиамида. Условия растяжения варьировались таким образом, что вытяжка в одних случаях приводила к образованию «шейки» в образце, в других же случаях весь образец тянулся как одно целое (гетерог. и гомог. холодная вытяжка). Величины двулучепреломления и толщины образца по его ширине заметно изменялись при гетерог. вытяжке, причем максим. значения наблюдались у краев растянутого образца. При гомог. вытяжке различий в толщине и двупреломлении по ширине образца не наблюдалось. Повышение величины двупреломления и толщины образца при гетерог. вытяжке авторы объясняют бóльшим перетеканием крайних участков подвергаемой растяжению пленки в место сужения («шейку»), приводящим к повышению степени ориентации. Аналогичная картина имеет место при холодной вытяжке полиэтилена и поливинилхлорида. Ю. Л.

22612. Молекулярная ориентация и внутренние напряжения в приготовленных шприцеванием деталях из полистирола. Хеккель (Molekülorientierung und Eigenspannungen in gespritzten Polystyrolteilen. Heckel Klaus), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 6, 291—294 (нем.)

Оптическая анизотропия, возникающая в шприцованных изделиях из полистирола, может быть связана как с ориентацией молекулярных цепей, так и с наличием внутренних напряжений. Среднее значение угла α, характеризующего ориентацию молекул относительно направления ориентации, может быть найдено из ур-ния $\Delta n / \Delta n_0 = 1 - 1{,}5 \sin^2\alpha$, где Δn — величина двулучепреломления образца и Δn_0 — значение Δn для случая идеальной ориентации (все молекулы параллельны направлению ориентации). Величина Δn_0 оценивалась из зависимости разрывной прочности образцов δ от Δn. С ростом Δn δ растет и достигает постоянного значения, которое отвечает, по мнению автора, случаю, когда все молекулы полимера ориентированы в направлении вытяжки. За Δn_0 принималось значение Δn, отвечающее предельному значению δ. Величина максим. двупреломления, обусловленного наличием внутренних напряжений, была оценена путем подстановки значения разрывного напряжения δ в ур-ние $\Delta n_H = \lambda\delta/S$, где Δn_H — двупреломление, обусловленное напряжениями, λ — длина волны света, и S — константа. Найденная таким образом величина Δn_H равна $4{,}9 \cdot 10^{-4}$, т. е. на порядок ниже наблюдаемого на опыте значения $\Delta n = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$. Разработана методика приблизительной оценки фактич. внутренних замороженных напряжений и показано, что обусловленное ими двупреломление не превышает $0{,}012 \cdot 10^{-3}$ и что, следовательно, величиной этого двупреломления можно пренебречь при рассмот-

рении ориентированных систем. Определено распределение величин по толщине шприцованного образца; значение Δn у краев примерно в 2,7 раза превышает значение Δn в середине образца. Связанное с этим различие степеней ориентации автор объясняет меньшей скоростью охлаждения внутренних частей образца, вследствие чего там успевают пройти релаксационные процессы, обуславливающие дезориентацию. Ю. Л.

22613. **Двойное лучепреломление пленок полиамида, многократно последовательно растянутых во взаимно перпендикулярных направлениях. Мюллер, Еккель** (Doppelbrechung an mehrfach nacheinander in abwechselnd senkrechten Richtungen gereckten Polyamidproben. Müller F. H., Jäckel K.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 1, 27—30 (нем.)

Исследован ход двулучепреломления (ДЛП) при многократных последовательных переориентациях во взаимно перпендикулярных направлениях двух образцов полиамида — пластифицированного и непластифицированного. Параллельно измерен ход изменения толщины при последовательных переориентациях. Для пластифицированного образца ДЛП с увеличением числа ориентаций возрастает и достигает максимума при 10 переориентациях. Для непластифицированного образца ДЛП сначала падает, затем возрастает и также показывает максимум при 10 переориентациях. Появление максимума при найденном числе последовательных вытяжек совпадает с наблюденным ранее (РЖХим, 1955, 39913) рентгенографически появлением двух симметричных друг относительно друга направлений в расположении цепей, составляющих угол 20—30° с направлением последней вытяжки. По мнению автора, возникающая при такой обработке оптич. анизотропия характеризуется двуосностью. Высказано предположение об образовании при многократных переориентациях сетчатой структуры в расположении цепей. Ю. Л.

22614. **Реологическое поведение полиэтилена при непрерывном сдвиге. Поллетт** (Rheological behaviour of continuously sheared polythene. Pollett W. F. O.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 6, 199—206 (англ.)

Исследован полиэтилен в интервале т-р 117,5—190° и скоростей сдвига 0,1—9,8 сек.$^{-1}$ по методу, описанному ранее (Pollett, Cross A., J. Sci. Instrum., 1950, **27**, 209) Тангенциальное напряжение (p_s) с ростом натяжение сдвига σ быстро возрастает до определенного значения и затем падает до значения $\sigma \sim 100$, далее проходит максимум и приближается к пределу. Нормальное напряжение p_n с ростом σ быстро возрастает, проходит резкий максимум и также падает, стремясь к пределу. Увеличение т-ры и уменьшение скорости сдвига понижают значения обоих напряжений. Зависимость величины восстановления (деформации сдвига) от $\lg \sigma$ характеризуется наличием двух максимумов. Из данных по p_n и p_s из ур-ний $p_s = G_s$ и $p_n = Gs^2$ (Weissenberg K. Report of the general conference of the brit. rheol. club, London, 1946) вычислены модуль эластичности G и способная к восстановлению деформация S. Наблюдавшиеся сложные изменения реологич. свойств объясняются автором, исходя из представлений о наличии в материале структурных изменений, характеризующихся обратимостью. По мнению автора, в расплаве существует сетчатая структура, причем во время сдвига слабые связи непрерывно разрушаются и вновь создаются. Различный характер разрыва этих связей объясняет наличие максимумов на кривых зависимости восстановления от $\lg \sigma$. Определены значения энергии активации вязкого течения из зависимостей $\lg \sigma - \lg p_s$ при разных значениях p_s и p_s/T и показано, что она не меняется в достаточно широких пределах в зависимости от напряжения. Ю. Л.

22615. **Нелинейное вязкоэластическое поведение резины при сдвиге. Лидерман** (Nonlinear viscoelastic behavior of rubber in shear. Leaderman Herbert), J. Polimer Sci., 1955, **16**, № 82, 261—271 (англ.; рез. франц., нем.)

Для модельного анализа нелинейных высокоэластич. деформаций вулканизованной и сырой резины применяется смешанная модель Максвелла — Фойгта, в которой гуковский упругий элемент (включенный параллельно вязкому сопротивлению) заменен нелинейным упругим элементом с податливостью J, увеличивающейся при увеличении напряжений σ. Если η — вязкость вязкого элемента, а γ — величина деформаций, то, пренебрегая чисто упругой составляющей, получается дифференциальное ур-ние: $J\alpha\eta^2 (d\gamma/dt)^2 - J\eta (2\alpha\sigma + 1) d\gamma/dt + J\sigma (\alpha\sigma + 1) - \gamma = 0$ (t — время, $J = (\gamma/\sigma)(1 + \alpha\sigma)$ и α — коэфф. нелинейности упругого элемента). Опытные данные по упругому последействию (крип) и запаздывающей восстанавливаемости в условиях чистого сдвига удовлетворительно описываются этим ур-нием. Р. Т.

22616. **Степень образования перекрестных связей и структура ненасыщенных смол на основе полиэфиров. Гото, Янагихара** (不飽和ポリエステルの固化反應及びその構造. 後藤憲三, 柳原光太郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 99, 320—325 (япон.)

Изучалась температурная зависимость электропроводности и тангенса угла диэлектрич. потерь $\operatorname{tg} \delta$ для смеси стирола (30%) с эфиром диэтиленгликоля и малеиновой к-ты, полимеризованных при комнатной т-ре в присутствии катализатора и промотора. Значения $\operatorname{tg} \delta$ достигают максимума вблизи точки образования геля, причем этот максимум выражен тем сильнее, чем выше частота. Изучение ИК-спектров поглощения соответствующих пленок указывает на то, что поглощение, обусловленное двойными связями, мало для образцов смолы с высокими диэлектрич. свойствами.
Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5881. T. Katsurai

22617. **Изменения эластических свойств высокополимеров с ориентацией и кристалличностью. Мюллер** (Änderungen elastischer Eigenschaften Hochpolymerer mit Orientirung und Kristallinitätsgrad. Müller F. H.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 165—166 (нем.)

При частоте 10 *кгц* определена скорость распространения звука в нитевидных, длиной 2—3 *м*, образцах ориентированного полистирола и растянутого и нерастянутого полиуретана с различным сроком хранения. Ориентация приводит к увеличению скорости звука и, таким образом, к повышению модуля упругости. Например, для тянутого и нетянутого полиуретана получены значения c^2 $5{,}13 \cdot 10^{10}$ и $1{,}97 \cdot 10^{10}$. Различия степени кристалличности во внутренних и наружных частях волокон в зависимости от срока хранения также вызывают изменения в скорости распространения звука, связанные с различной степенью порядка по сечению волокна. Ю. Л.

22618. **Функции распределения электрической релаксации в полимерах и их температурная зависимость. Ферри, Вильямс, Фицджеральд** (Electrical relaxation distribution functions in polymers and their temperature dependence. Ferry John D., Williams Malcolm L., Fitzgerald Edwin R.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 403—408 (англ.)

Исследована применимость метода приведенных переменных к изучению диэлектрич. свойств полимеров. В предположении, что все времена электрич. релаксации одинаково изменяются с т-рой, данные по диэлектрич. свойствам, полученные при разных т-рах, могут

быть приведены к стандартной т-ре T_0 по ур-ниям: $\varepsilon'_p = \varepsilon']T\rho_0/T_0\rho + (\varepsilon_\infty/\varepsilon')(1-T\rho_0/T_0\rho)]$; $\varepsilon''_p = \varepsilon''(T\rho_0/T_0\rho)$; $\omega_p = \omega b_T$ (ε' и ε'' — вещественная и мнимая части комплексной диэлектрич. константы, ε_∞ — предельное при высокой частоте значение ε', ρ — плотность при т-ре T и ρ_0 — при T_0, ω — круговая частота). Данные ур-ния хорошо применимы к измерениям ε' и ε'' на поливинилацетале (Funt B. L. Sutheiland T. H., Canad. J. Chem., 1952, 30, 940). В ряде случаев, однако, применение ур-ний не дает удовлетворительных результатов, так как максимум $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$ и ε'' уменьшается с ростом т-ры не пропорционально ρ/T. В этом случае авторы используют в качестве приведенных переменных значения $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ и $\varepsilon''(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, где ε_0 — значение ε' при низких частотах. При этом получается хорошее наложение данных по ε' и ε'' на одну кривую для поливинилацетата, поливинилхлорацетата и полиметилакрилата (Mead D. J., Fuoss R. M., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2832; 1942, 64, 2389). Фактор b_T, описывающий температурную зависимость времен релаксации, зависит от т-ры. Из температурной зависимости $\lg b_T$ находится кажущаяся энергия активации электрич. релаксации $\Delta H_a = -RT^2\, d \ln b_T/dT$. ΔH_a резко изменяется с т-рой, что качественно может быть связано с изменениями свободного объема. Из значений ε' и ε'' может быть вычислена функция ψ_n распределения времен электрич. релаксации для указанных выше 4 полимеров. Функция ψ_n для различных полимеров отличается по резкости максимума и характеризуется несимметричностью относительно его положения. Резкость ψ_n не изменяется с т-рой. Авторы делают вывод, что из обычно применяемых зависимостей диэлектрич. свойств от т-ры при постоянной частоте нельзя определить вид функции ψ_n и сделать заключение о влиянии на нее т-ры, так как скорость изменения ε' с т-рой и ширина максимума ε'' зависят не только от резкости ψ_n, но и от величины ΔH_a. Ю. Л.

22619. **Перекись водорода как инициатор при виниловой полимеризации в гомогенной системе. I. Кинетическое изучение. Нанди, Палит** (Hydrogen peroxide as initiator in vinyl polymerization in homogeneous system. I. Kinetic studies. Nandi Uma Sankar, Palit Santi R.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 65—78 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата (I) в массе и в р-рах толуола (II), этилацетата (III) и метилэтилкетона (IV) при 50—115°; инициатор — H_2O_2. Мол. веса полимеров определялись по ур-нию $\bar{P} = 2{,}81 \cdot 10^3 [\eta]^{1,32}$. Показано, что скорость р-ции может быть описана ур-нием $V = (k_p/k_0^{1/2})(k_i I)^{1/2} M^n$, где k_p, k_0 и k_i — константы скоростей р-ций роста, обрыва и инициирования, I и M — конц-ии инициатора и мономера, n равно 1 при полимеризации в массе и в р-рах II и III и 0,5 — в р-рах IV. Полная энергия активации полимеризации в массе $E = 13{,}2$ *ккал/моль*; такие же значения для E найдены и при полимеризации в р-рах II и III при соотношении мономер — растворитель $> 1:1$; при более низких конц-иях мономера E возрастает. Отношение $k_0^{1/2}/k_p$ равно 8,43 *моль*$^{1/2}$ *сек*$^{1/2}$ *л*$^{-1/2}$ при 60°; $E_p - {}^1/_2 E_0 = 5{,}71$ *ккал/моль* (E_p и E_0 — энергии активации р-ции роста и обрыва цепи). Величина константы инициирования зависит от конц-ии мономера и природы р-рителя. А. П.

22620. **Перекрестный обрыв при совместной полимеризации. Арлман** (Cross-termination in copolymerization. Arlman E. J.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 375—378 (англ.)

Исходя из предположения о том, что при совместной полимеризации мономеров, имеющих различный хим. характер (напр. стирол и акрилаты), константа скорости р-ции перекрестного обрыва зависит от природы предпоследней мономерной единицы полимерного радикала, автор вывел ур-ние $\varphi = \kappa_{0_{ab}}/\kappa_{0_{aa}} k_{0_{bb}}$. На примере системы стирол-бутилакрилат (РЖХим, 1955, 28707) показано, что полученное ур-ние удовлетворительно описывает изменение константы φ при изменении состава реакционной смеси. А. П.

22621. **Механизм обрыва при полимеризации и молекулярновесовое распределение. Мацумото** (重合の停止機構と重合物の分子量分配. 松本昌一), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 93, 32—39

Приведен математич. расчет параметров молекулярновесового распределения для различных механизмов обрыва молекулярных цепей при полимеризации. И. П.

22622. **Фотополимеризация виниловых соединений, сенсибилизированная красителями цианинового ряда. Полимеризация стирола. I. Коидзуми, Ватанабэ** (Dye-sensitized photopolymerization of vinyl compounds. Polymerization of styrene by cyanine dyes. I. Koizumi Masao, Watanabe Ai), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 136—140 (англ.)

В присутствии красителей цианинового ряда: изоцианина, пинацианолхлорида, пинацианолиодида, криптоцианина, гептаметинтиоцианина, полимеризация стирола в р-ре *н*-бутанола при облучении (вольфрамовая лампа в 760 *вт*, фильтры, вырезающие область наибольшего поглощения каждым из красителей) в отсутствие воздуха при 60° ускоряется в 4—6 раз. Полимеризация сопровождается разложением красителей, причем одна разложившаяся молекула инициирует 0,78—2,3 реакционных цепей. Средняя степень полимеризации снижается. Квантовый выход для разложения красителя и для полимеризации порядка 10^{-4}. В темноте в этих условиях разложения красителей и ускорения полимеризации не происходит. В р-ре *н*-бутанола разложение красителя не происходит ни в темноте, ни на свету. Авторы считают, что возбужденная молекула красителя взаимодействует с молекулой стирола. При этом возможно образование двух радикалов, инициирующих полимеризацию. Р. М.

22623. **Некоторые особенности кинетики полимеризации виниловых соединений. Праведников А. Н.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 322—337

Высказано предположение, что возрастание скорости полимеризации метилметакрилата (I) и метилакрилата (II) при большой глубине превращения связано с увеличением вязкости полимеризационной системы вследствие накопления в ней полимера, а не с протеканием р-ции кинетич. разветвлений (Шантарович П. С., Медведев С. С., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 1426). Отсутствие ускорения при полимеризации стирола (III) и винилацетата (IV) объясняется сравнительно низким мол. весом образующихся полимеров. Для проверки этого предположения исследована кинетика полимеризации III (инициатор — перекись бензоила) и фотополимеризации IV при малых скоростях инициирования и низких т-рах, а также кинетика послесветовой полимеризации I, II, III и IV. Полимеризация III при 25° протекает с постоянной скоростью до глубины превращения $\sim 35\%$, после чего скорость р-ции возрастает

в ~ 2 раза. Определением средней продолжительности жизни полимерных радикалов методом перемежающегося освещения подтверждено предположение об уменьшении константы скорости р-ции обрыва при большой глубине превращения. Постоянство скорости полимеризации в начальной стадии р-ции и ее возрастание после достижения лишь определенной глубины превращения объясняется тем, что при данной функции распределения полимерных цепей по длине заметное снижение скорости диффузии наступает лишь при достижении определенной вязкости среды. При фотополимеризации II (в отсутствие ω-полимера), III и IV ни при какой глубине превращения не наблюдается послесветовой полимеризации, следовательно, отсутствуют процессы, приводящие к образованию активных центров за счет самой мономерно-полимерной системы. В присутствии ω-полимера II полимеризация II протекает с постепенно возрастающей скоростью согласно ур-нию $dW/dt = \kappa W$ (1), (W — вес ω-полимера). Полная энергия активации этой р-ции равна 17 *ккал/моль*. При полимеризации стирола в присутствии ω-полимера II также образуется ω-полимер, однако течение р-ции не подчиняется ур-нию (1). Образование ω-полимера наблюдается также и при совместной полимеризации III и *n*-дивинилбензола (V); скорость полимеризации III в присутствии этого полимера зависит от конц-ии V, использованного для получения исходного ω-полимера. μ-Форма совместного полимера III и V не обладает активными свойствами. Высказаны следующие предположения: а) активность ω-полимера связана с протеканием р-ции кинетич. разветвлений; б) протекание этой р-ции связано не только с особенностями строения мономера, но также и с особенностями строения ω-полимера; в) образование активных центров в процессе ω-полимеризации II не может происходить в результате раскрытия связей C = O карбоксильных групп полимерной молекулы, так как этот процесс представляет собой крайне эндотермич. р-цию. Послесветовая полимеризация I протекает всегда с постепенно уменьшающейся скоростью, но длительность ее затухания уже в начальной стадии р-ции (глубина превращения $< 1\%$) достигает сотен часов. Перегонка в высоком вакууме предварительно облученного мономера не влияет на скорость послесветовой р-ции. Скорость послесветовой р-ции не зависит также ни от глубины превращения, достигнутой при облучении (глубина $< 10\%$), ни от длительности облучения, если она превосходит некоторую величину. Полная энергия активации послесветовой полимеризации 18 *ккал/моль*. Показано, что при малых интенсивностях света зависимость между скоростью фотополимеризации V и интенсивностью света I может быть описана ур-нием $V = \kappa I^a$, где $a <= 0,5$. Высказано предположение, что послесветовая полимеризация I вызвана «фотоинициатором», образующимся из мономера при облучении. А. П.

22624. **Влияние температуры полимеризации на строение совместных полимеров бутадиена со стиролом.** **Шейнкер А. П., Медведев С. С.**, Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 6, 1143—1145

Исследована кинетика эмульсионной совместной полимеризации бутадиена (I) и стирола (II) при т-рах от —15 до +38° и с помощью ИК-спектроскопии определены состав и строение (содержание 1,2-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4-конфигураций) образующихся полимеров; эмульгатор — Na-соли сульфокислот жирного ряда с 12—18 атомами C, инициатор — гидроперекись изопропилбензола и ферроцианид калия. В качестве антифриза при проведении полимеризации при т-рах ниже 0° использован глицерин (III); для сравнения проведены опыты в присутствии III также и при т-рах выше 0°. Найдено, что при одинаковых т-рах скорость полимеризации в опытах с III меньше, чем в опытах без III; полная энергия активации в обоих случаях ~9 *ккал/моль*. Повышение т-ры полимеризации от 0° до 38° в отсутствие III снижает содержание *транс*-1,4-конфигурации в полимере на 17%; одновременно возрастает содержание *цис*-1,4-конфигурации. В присутствии III изменение т-ры не влияет на строение полимеров, однако содержание II в них в два раза выше, чем в полимерах, полученных в отсутствие III. Сделан вывод о том, что влияние т-ры полимеризации на свойства полимеров объясняется не только изменением соотношения *цис*- и *транс*-конфигураций в полимере. А. П.

22625. **Влияние предпоследнего звена на свободно-радикальную совместную полимеризацию.** **Джоши** (The penultimate unit effect in free radical copolymerization. **Joshi R. M.**), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 125—129 (англ.; рез. франц., нем.)

Ур-ние Мерца, Алфрея и Гольдфингера (J. Polymer Sci., 1946, **1**, 75) для состава совместного полимера, выведенное, исходя из предположения о влиянии предпоследней мономерной единицы на реакционную способность полимерного радикала, рассмотрено для следующих трех случаев: 1) $r_1 \neq r'_1$, $r_2 = r'_2$; 2) $r_1 \neq r'_1$, $r_2 = r'_2 = 0$; 3) $r_1 = r'_1$, $r_2 = r'_2$ ($r_1 = k_{111}/k_{112}$, $r'_1 = k_{211}/k_{212}$, $r_2 = k_{122}/k_{121}$, $r'_2 = k_{222}/k_{221}$). Показано, что в 1 и 3 случаях тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах $(m_1/m_2 - 1)$ и M_1/M_2, при $M_1/M_2 \to 0$ равен $1/r_2$, а при $M_1/M_2 \to \infty$ равен r_1; во втором случае соответственно r'_1 и r_1. Таким образом, константа r'_1 может быть определена только в том случае, если $r_2 = r'_2$ точно равны нулю, так как небольшое изменение r_2 (от 0 до 0,01) приводит к резкому изменению угла наклона кривой при $M_1/M_2 \to 0$. Исходя из имеющихся в литературе данных о составе полимеров, новым статистич. методом (РЖХим, 1956, 1017) рассчитаны значения для констант совместной полимеризации r_1 (первая цифра) и r_2 для следующих систем: стирол (I) — нитрил акриловой к-ты (II) 0,359, 0,0323; α-ацетоксистирол — II 0,397, 0,016; α-метилстирол — II 0,0817, 0,070; винилацетат — кротоновая к-та 0,312, 0,0297; I — фумаронитрил 0,205, отрицательная величина. Кривые, полученные при подстановке найденных для констант значений, в обычное ур-ние состава полимера, хорошо совпадают с эксперим. точками (отрицательное значение для r_2 в последней системе, возможно, связано с неполным улетучиванием N_2 из системы). Таким образом, имеющиеся в настоящее время в литературе данные о совместной полимеризации различных мономеров не позволяют сделать колич. выводы о влиянии предпоследней мономерной единицы на реакционную способность полимерного радикала. А. П.

22626. **К вопросу о механизме сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии окислительно-восстановительных систем.** **Гелейи, Турзо** (Butadién-stirol redox-rendszerekkel történö kopolimerizációjának mechanizmusáról. **Geleji Frigyes, Thurzó György**), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 211—216 (венг.)

Полярографически и кондуктометрически исследовались р-ции, протекающие при «созревании» р-ра, содержащего ионы Fe^{3+} и $P_2O_7^{4-}$ и применяемого в качестве активатора в окислительно-восстановительных системах, содержащих сахар. При 60° максим. кол-во Fe^{3+} (3/4) входит в железо-пирофосфатный комплекс. Как правило, скорость образования комплекса растет с т-рой. Гидролиз пирофосфатных ионов не наблюдается. А. Л.

22627. Значения Q и e для некоторых передатчиков цепи. Катагири, Уно, Окамура (Q and e values for several chain transfer agents. Katagiri K., Uno K., Okamura S.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 142—145 (англ.)

Исходя из имеющихся в литературе данных о применимости Q — e-схемы Алфрея — Прайса для оценки реакционной способности различных соединений при р-ции передачи цепи (РЖХим, 1955, 45663) и принимая следующие значения для $C = \kappa_n/\kappa_p$ (κ_n и κ_p — константы скоростей р-ций передачи цепи через добавку и роста цепи, соответственно) при полимеризации стирола (первая цифра) и метилметакрилата при 80°: в присутствии бензола (I) 0,61; 0,75, циклогексана (II) 0,66; 1,00, толуола (III) 2,98; 5,25, этилбензола (IV) 10,7; 13,5, изопропилбензола (V) 13,1; 19,0 *трет*-бутилбензола (VI) 1,93; 2,60, хлороформа (VII) 5,0; 1,77, четыреххлористого углерода (VIII) 1330; 23,93, трихлорбромметана (IX) 94500; 224000, хлорбензола (X), 8,74; 2,00, рассчитаны значения $Q\cdot 10^5$ (первая цифра) и e для перечисленных выше соединений: I 0,42, —0,32, II 0,52, —0,50, III 2,58, —0,62, IV 7,42, —0,34, V 9,89, —0,46, VI 1,44, —0,40, VII 1,48, +0,72, VIII 53, 8,+3,21, IX 3890,+3, 19, X 1,81,+1,17. А. П.

22628. Индукционные периоды в полимеризации винилацетата. Аллен (Inhibition periods in the polymerization of vinyl acetate. Allen P. W.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 156—158 (англ.)

Если для замораживания винилацетата в вакууме при освобождении его от воздуха пользоваться смесью CO_2 + ацетон, то при полимеризации, инициированной перекисью бензоила, при 60° наблюдается заметный индукционный период, во время которого общее кол-во перекиси в системе растет, быстро достигает максимума (на 30% выше начальной конц-ии) и падает до первоначальной величины. Добавки изопропилбензола увеличивают время достижения максимума, удлиняя индукционный период. При тщательной дегазации винилацетата с применением жидкого воздуха и вакуума $< 10^{-3}$ *мм* рт. ст. индукционного периода не наблюдается. Р. М.

22629. Механизм замедления и ингибирования радикальной полимеризации. Часть I. Замедление полимеризации метилметакрилата *n*-бензохиноном. Бевингтон, Ганем, Мелвилл (The mechanisms of retardation and inhibition in radical polymerizations. Part 1. The retardation by *p*-benzoquinone of the polymerisation of methyl methacrylate. Bevington J. C., Chanem N. A., Melville H. W.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 946—953 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата в бензольном р-ре в присутствии *n*-бензохинона (I), содержащего C^{14}, при 25 и 60° и определены мол. веса образующихся полимеров (осмометрические); инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты, содержащий C^{14} (при 25° инициирование осуществлялось за счет фотораспада инициатора). Исходя из данных о мол. весах и активности полученных полимеров, сделан вывод о том, что при 25° стабильные радикалы (II), образующиеся при взаимодействии полиметилметакрилатных радикалов (III) с I, гибнут преимущественно при взаимодействии с III, причем вероятность рекомбинации II и III значительно выше вероятности их диспропорционирования; взаимодействие двух III при использованных конц-иях I (0,099—0,350 *г/л*) практически не происходит. При повышении т-ры полимеризации до 60° возрастает роль р-ции диспропорционирования II и III; кроме того, при этой т-ре, повидимому, имеет место р-ция взаимодействия III с I, приводящая к образованию совместного полимера метилметакрилата и I. Обсуждается вопрос о роли р-ции рекомбинации двух II при полимеризации в присутствии I. А. П.

22630. Механизм замедления при реакциях термической полимеризации. Эдуардс, Гаррис, Симан (The mechanism of retardation in thermal polymerization reactions. Edwards E. G., Harris G. F. P., Seaman C. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 22, 625—626 (англ.)

Исследована кинетика термич. полимеризации стирола в присутствии пирогаллола (I), *трет*-бутилкатехола (II), катехола (III) и тимола (IV) в вакууме при 60—80° и определены мол. веса образующихся полимеров. Показано, что исследованные соединения уменьшают скорость полимеризации не только в присутствии O_2, но также и в вакууме (в последнем случае в значительно меньшей степени). Зависимость между скоростью полимеризации v и конц-ней ингибитора R передается ур-нием $1/v^2 = A + BR$, где A и B — константы (при постоянной конц-ии мономера). Линейная зависимость наблюдается также и между $1/[\eta]^n$ и R, где n — показатель в ур-нии $M = k[\eta]^n$; отмечается, что величина n зависит от т-ры полимеризации и равна 1,30, 1,66 и 2,0, соответственно, при 60, 70 и 80°. По ингибирующему действию исследованные соединения могут быть расположены в ряд I > II > > III > IV. А. П.

22631. Термическая деградация полимеров как функция молекулярной структуры. Мадорский, Страус (Thermal degradation of polymers as a function of molecular structure. Madorsky S. L., Straus S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 6, 361—370 (англ.)

С помощью пружинных весов исследована кинетика р-ции деструкции полиметилена (I), полиизобутилена (II), полипропилена (III), полибензила (IV) и поли-β-дейтеростирола (V) при 314—462° (вес исходного образца 5—6 *мг*) и масс-спектрометрич. методом определен состав образующихся при разложении летучих продуктов. По увеличению скорости разложения при 350° исследованные полимеры располагаются в ряд: I < < IV < III < V < II: полная энергия активации E р-ции распада равна (*ккал/моль*): I 76, II 52, III 61, IV 53, V 59. Легколетучие продукты, образующиеся при пиролизе I и III, представляют собой главным образом смесь ациклич. соединений (насыщ. и ненасыщ.) с числом углеродных атомов от 2 до 6; при пиролизе IV образуются толуол, бензол и ксилол, при пиролизе V — β-дейтеростирол, дейтеротолуол и толуол; образуются также и высококипящие продукты с мол. в. 318—854; в случае V эти продукты (мол. в. 318) представляют собой, повидимому, смесь димеров, тримеров и тетрамеров. Отсутствие стильбена в продуктах пиролиза IV указывает, по мнению авторов, на следующее строение этого полимера $(CH_2C_6H_4CH_2)_n$. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными о термич. стойкости различных полимеров. Рассмотрен вопрос о связи между строением полимерных молекул и стабильностью при высоких т-рах. См. также РЖХим, 1955, 1934. А. П.

22632. Ионное хлорирование полистирола. Тесье, Вилде, Сметс (Ionic chlorination of polystyrene. Teyssié Ph., Wilde M. C. de, Smets F.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 429—450 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучалась р-ция ионного хлорирования полистирола (I) обычными аналитич. методами и методом ИК-спектров. Хлорирование проводилось в темноте в присутствии J_2 и $FeCl_3$ в качестве катализатора. В этих условиях идет только р-ция замещения как в ароматич. ядрах, так и в главной цепи. С повышением конц-ии

катализатора скорость р-ции возрастает. Содержание Cl в главной цепи определялось по р-ции с анилином (II) (Amerongen G. J. van и др., J. Polymer Sci., 1950, 5, 639). Предварительные опыты показали, что Cl в ароматич. ядре не вступает в р-цию с II. Соотношение между хлорзамещенными изомерами в продуктах р-ции определялось путем сравнения ИК-спектров хлорзамещенных полистиролов и соответствующих полимеров известной структуры, полученных полимеризацией хлорзамещенных мономеров. Установлено, что при хлорировании заместитель вступает преимущественно в *n*-, затем в *o*-положение. При дальнейшем хлорировании образуются 3,4-, 2,5- и в меньшей степени 2, 4-дихлорзамещенные фенильные группы. При хлорировании поли-*n*-(III) и поли-*o*-хлорстиролов (IV) второй атом Cl вступает главным образом в положение 3 для III и в положение 5 для IV, однако в обоих случаях образуется некоторое кол-во 2,4-изомера. Сумма кол-в Cl, находящегося в ароматич. ядрах (определенного из ИК-спектров) и в главной цепи (определенного по р-ции с II), удовлетворительно совпадает с общим содержанием Cl, определенным по методу Вюрцшмитта (Wurzschmitt, Mikrochim. acta, 1951, **36—37**, 769). Осмотич. измерениями показано, что степень полимеризации I при хлорировании уменьшается. Деполимеризация усиливается при повышении содержания Cl и при переходе к более полярному катализатору ($FeCl_3$). Авторы предполагают, что деполимеризация идет через промежуточное образование карбониевого иона по механизму диспропорционирования изопарафинов в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. П. Т.

22633. Усиливающее действие конденсационных полимеров на каучук в связи с величиной частиц их. Хаувинк, Алфен (Reinforcing effect of condensation polymers on rubber in connection with their particle size. Houwink R., Alphen J. van), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 121—130 (англ.)

Изучалось усиливающее действие (УД) на НК продукта его циклизации, а также конденсационных смол, синтезированных в стабилизованном латексе. Величина УД имеет максимум при некоторых оптимальных размерах частиц наполнителя. Максим. УД анилиновых смол объясняется образованием хим. связей между НК и наполнителем, которое подтверждается переходом НК в нерастворимую форму. Получение смолы в водн. фазе латекса приводит к образованию крупных сетчатых структур, разрушающихся частично при деформации латексных пленок и полностью — при пластикации. УД смол на НК возрастает с повышением твердости их частиц. А. Л.

22634. Кинетика и механизм быстрой полимеризации капролактама. Вихтерле (Reaktionskinetik und Mechanismus der Schnellpolymerisation von Caprolactam. Wichterle O.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 6, 237—241 (нем.; рез. рус., англ.)

Полимеризация капролактама в присутствии щел. катализаторов протекает очень быстро. Особенно быстро происходит образование полимера в присутствии безводного Na_2CO_3. Предполагается следующая схема р-ции: $\sim CO-NH\sim + CO_3^{2-} \rightarrow \sim OCO^- + CO_2 + \sim NH^-$, $\sim NH^- + \sim CO-NH\sim \rightarrow \sim NH_2 + \sim CO-\overline{N}-$ (1); $2\sim CO-NH\sim + CO_3^{2-} \rightarrow CO-\overline{N}\sim + \sim CO_2^- + \sim NH_2 + CO_2$ (2). Эксперим. данные и теоретич. соображения показывают, что р-ция (2) мало вероятна и образование новой макромолекулы при взаимодействии с Na_2CO_3 не происходит. Из реакционноспособных групп $-NH^-$ и $\sim CO-\overline{N}\sim$ в р-ции участвует только амид-анион $-\overline{N}-$, т. е. при щел. полимеризации происходит своеобразный процесс роста молекул посередине полимера на амидных группах. Скорость щел. полимеризации определяется ур-нием: $\ln[(M_0-M_\infty)/(M-M_\infty)=\{[k_1(k_2+k_2')]/2\}t^2$ (3) где M_0 — начальный мол. вес, M — мол. вес в момент t, M_∞ — мол. вес в условии равновесия, k_1 — константа скорости р-ции по ур-нию (1), и k_2 и k_2' — константы скорости прямой и обратной р-ции присоединения лактама к внутренним активным амид-анионам $\sim CO-\overline{N}-$. Опыты проводились при т-ре кипения лактама и показали совпадение с ур-нием (3). А. П.

22635. Реакционно-кинетические исследования перлона. Маттес (Reaktionskinetische Betrachtungen am Perlon. Matthes Arno), Faserforsch und Textiltechnik, 1955, **6**, № 6, 252—260 (нем.; рез. русск., англ.)

Для «неосложненной» поликонденсации диаминов с дикарбоновыми к-тами выведена зависимость между степенью полимеризации P и долей λ мономера, еще не вступившего в р-цию: $P=(1/\lambda-1)(4+3\ln 1/\lambda)^{-1/2}-1$. При превращении мономера на 90% степень полимеризации возрастает только до 8 и собственно поликонденсация начинается только после того, как 90% молекул мономера уже вступили в р-цию. Для р-ции поликонденсации капролактама через аминокапроновую к-ту до перлона выведена аналогичная зависимость: $P=k'''[1-k''''/ka)/k''ka]^{1/2}(1-\lambda)(\lambda^{2k''''/ka}-\lambda^2)^{-1/2}$, в которой a — кол-во катализатора воды, и k, k'', k''' и k'''' — константы скоростей р-ций превращения лактама в аминокапроновую к-ту, образования открытой цепи димера, роста цепи. В этом ур-нии общая скорость р-ции обратно пропорциональна корню из кол-ва катализатора. Эксперим. данные неполностью совпадают с теоретич. ур-нием, хотя подтверждают в соответствии с ур-нием быстрый рост P с увеличением степени превращения $(1-\lambda)$. Дается теоретич. объяснение расхождению между экспериментом и теорией и дана критика теории конденсирующей полимеризации (т. е. полимеризации неустойчивых циклов). А. П.

22636. Низкомолекулярные вещества в поликапроамиде. Эрс, Смит (Low molecular weight species present in polycaproamide. Ayers Cora W., Smith S.), Chemistry and Industry, 1955, № 24, 684—685 (англ.)

Поликапроамидная смола фракционирована путем дробной экстракции р-рителями (бензин, ацетон, метанол), а также путем разделения ионообменными смолами. Этим способом было получено 7 различных низкомолекулярных соединений (кроме ранее описанных циклич. димера и тримера), а именно: аминосоединения основного характера, в-ва кислотного характера, не содержащие аминогруппы, и весьма мало растворимое соединение, не поглощающее в ИК-области. А. П.

22637. Новый класс полимеров α-олефинов с особо правильной структурой. Натта (Una nuova classe di polimeri di α-olefine, aventi eccezionale regolarità di struttura. Natta Giulio), Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci., fis., mat. e natur. Ser. IIa, 1954, **4**, № 4, 61—71 (итал.)

Фракционированием селективными р-рителями смеси полимеров α-олефинов (напр. пропилена) и стирола получены полимеры с аморфной и кристаллич. структурой. От аморфных полимеров кристаллические отличаются высокой т-рой плавления (>120°), нерастворимостью в эфире, механич. свойствами и ясно выраженным дихроизмом. Исследование с помощью ИК-спект-

ров и рентгеноструктурный анализ показывают, что кристаллич. полимеры отличаются от аморфных правильным расположением асимметричных атомов углерода и связанных с ними алкильных групп (имеющих одинаковую структуру) вдоль цепи макромолекулы. Для нового класса кристаллич. полимеров предлагается название «изотактических». В. Щ.

22638. Получение и поликонденсация аминоэтантио-11-окси-10-ундекановой кислоты. Шампетье, Депа, Халанджи (Préparation et polycondensation de l'aminoéthane thio-11-hydroxy-10 undecanoïque. Champetier Georges, Despas Jean, Khaladji Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 427—428 (франц.)

Аминоэтантио-11-окси-10-ундекановую к-ту (I) получают действием 5,5 *г* аминоэтантиола (II) на 10 *г* бром-11-окси-10-ундекановой к-ты в 250 *мл* воды, выход 6 *г*, т. пл. 159° (из воды); наличие аминокислотной и спиртовой групп подтверждено ИК-спектром. I получают также действием II на эпокси-10, 11-ундекановую к-ту. Поликонденсацию I проводят в токе N_2 при 210°. Исследование кинетики процесса производилось определением кол-ва выделившейся воды при помощи термовесов. Установлено, что помимо воды, получающейся в результате образования полиамидных цепей, образуется вода за счет р-ции между гидроксилами соседних молекулярных цепей, приводящей к возникновению межмолекулярных связей. И. Р.

22639. Производные хлорсульфополиэтилена и их инфракрасные спектры. Смук, Пеский, Хаммер (Derivatives of chlorosulfonated polyethylene and their infrared spectra. Smook M. A., Peski E. T., Hammer C. F.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 12, 2731—2737 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения полиэтилена, хлорированного полиэтилена (33% Cl), хлорсульфополиэтилена (I) (1,7% S, 27,9% Cl), хлорполиэтиленсульфоната K, замещенных хлорполиэтиленсульфонамида, эфиров хлорполиэтиленсульфокислоты и низкомолекулярных (модельных) соединений, содержащих SO_2Cl-, SO_3H- и SO_3-группы. Синтезирован и охарактеризован ряд производных I. Исследована стабильность сульфохлоридных групп в I и его производных под действием УФ-излучения. Исследован процесс вулканизации ряда полимеров в присутствии окисей металлов (MgO, PbO), диоксимов (*n*-хинондиоксим), диаминов (бензидин). Исследовались ИК-спектры и прочность на разрыв и удлинение I, вулканизованного в присутствии MgO, гидрированной канифоли или дипентаметилентиурамтетрасульфида или же смесей этих в-в. Образования поперечных связей в I за счет сульфонатов металлов объясняется гидролизом в первой стадии группы SO_2Cl. В процессе вулканизации под действием окиси металла в присутствии канифоли, по крайней мере, часть к-т канифоли реагирует с окисью с образованием резината металла и выделением воды. При вулканизации в отсутствие катализатора побочными р-циями являются десульфирование и дегидрогалогенирование. С. Ш.

См. также: Физ. св-ва высокополимеров 21713, 22161, 22166. Синтезы высокомол. в-ва 22497, 23389, 23865, 23867, 23868, 23871—23875, 23877—23879, 23884—23887, 23889—23915, 23917—23919, 23924—23929, 23952, 23954, 23971, 23972, 24024, 24028, 24033, 24038; 7672Бх

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

22640. К вопросу о качественном анализе катионов полумикрометодом без применения сероводорода. Керов В. А., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, вып. 3, 240—243

Разработаны новые варианты полумикрометода качеств. анализа катионов второй (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) и четвертой (Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+} и Cd^{2+}) аналитич. групп без применения H_2S. В С.

22641. Применение тиосолей в анализе. III. Новая схема качественного анализа. Часть С. Таймни, Салария (The application of thiosalts in analysis. III. A new scheme of qualitative analysis — Part C. Taimni I. K., Salaria G. B. S.), Analyt. chim. acta, 1955, 13, № 3, 205—209 (англ.; рез. нем., франц.)

Предлагаемая схема представляет собой видоизменение ранее описанного метода качеств. анализа (части IIIA, IIIB, РЖХим, 1954, 29295, 29296), основанного на образовании тиосолей. Для отделения элементов, образующих тиосоли вместо конц. сульфида аммония применяют 1 н. Na_2S. Этим обеспечивается полнота осаждения Cd и большая легкость образования тиосолей Pt. К р-ру Na_2S добавляют 2—4 *г* CH_3COONH_4 и 2 *г* Na_2CO_3; первый — для обеспечения полноты осаждения Hg, второй — для обеспечения колич. осаждения Ca, Ba и Sr вместе с гидроокисями и сульфидами, нерастворимыми в избытке реактива. Осадок тщательно промывают водой и добавляют промывные воды к фильтрату, содержащему тиосоли As, Sn и Mo, а также Mg, щел. металлы и некоторое кол-во Ni. При кипячении фильтрата с конц. HCl Ni осаждается с сульфидами элементов группы As. Осадок сульфидов кипятят с конц. HCl + $KClO_3$. Р-р выпаривают и отфильтровывают K_2PtCl_6. Фильтрат, содержащий $AuCl_3$, H_2TeO_3, H_3AsO_4, H_2SeO_3, H_2MoO_4, H_3VO_4 и $NiCl_2$, подщелачивают NaOH, добавляют H_2O_2, подкисляют разб. HCl, кипятят и отфильтровывают коричневый или черный осадок Au. Фильтрат подщелачивают конц. NH_4OH, добавляют магнезиальную смесь и отфильтровывают осадок $Mg(NH_4)AsO_4$ + $MgTeO_3$. Осадок растворяют в HCl, добавляют Na_2SO_3, кипятят и отфильтровывают черный Te. К фильтрату добавляют Na_2S и HCl для осаждения As_2S_3. В фильтрате от осаждения магнезиальной смесью открывают Mo (в виде роданида), V (в виде перванадиевой к-ты) и Ni (действием диметилглиоксима). Гидроокисносульфидный осадок обрабатывают 1 н. HCl + KJ; при этом Tl количественно осаждается в виде TlJ с сульфидами элементов подгруппы Cu. Ce и Th определяют по новой схеме в присутствии элементов подгруппы Fe. После отделения Mn в виде MnO_2 и Zr в виде $Zr(HPO_4)_2$ в отдельных порциях фильтрата открывают Th в виде иодата, а Ce — по появлению желтой окраски после окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} при кипячении с PbO_2. Перед окислением Ce надтитановую к-ту, полученную при открытии Ti действием H_2O_2, восстанавливают добавлением Na_2SO_3. Н. П.

22642. Термическое исследование осадков. I. Осадки оксалатов. II. Осадки гидроокиси алюминия. Эрдеи, Паулик (Thermische Untersuchung von Niederschlägen. I. Metalloxalatniederschläge. II. Aluminiumhydroxydniederschläge. Erdey L., Pau-

l i k F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 1—2, 27—56 (нем.; рез. русс., англ.)

См. РЖХим, 1956, 6388.

22643. **Применение комплексонометрии в техническом анализе. Бауман** (Upotreba kompleksometrije u tehničkoj analizi. B a u m a n E g o n), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 9, 175—179 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор. Библ. 24 назв. В. С.

22644. **Замена трилона Б полифосфорными кислотами для аналитических целей. Янкович** (Polifoszforsavak analitikai alkalmazása Trilon B helyett. J a n k o v i t s L á z s l ó), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 12, 365—373 (венг.; рез. нем.)

Ввиду того что полифосфорные к-ты обладают высокой способностью к комплексообразованию, предложено употреблять их для титрования в качестве заменителей комплексона III. Наилучшие результаты получены при применении триполифосфорной к-ты. Ca^{2+} и Mg^{2+} титруют при pH 10—11, при 18—20°, 0,01 *M* или более разб. водн. р-ром (или р-ром в 0,01 *M* NaOH) триполифосфорной к-ты. Реактив получают сплавлением $Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$ и $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ в стехиометрич. соотношениях. Т. Л.

22645. **Тетрафенилборнатрий — «политест» — реактив для определения калия, аммония и органических оснований. Хан** (Politest, reactivo para la determinacion del potasio, del amonio y de bases organicas. H a h n F. L.), Ciencia, 1954, **14**, № 11—12, 249—252 (исп.; рез. нем.)

Обзор. Библ. 13 назв. Б. А.

22646. **Применение оксинитрохалкона в микроанализе. Прямое быстрое открытие Ca(2+) в присутствии Sr(2+) и Ba(2+). Алмашши, Дежё, Селл** (Oxi-nitro-kalkonok alkalmazása a mikroanalitikában. Az alkáliföldfémek gyors, közvetlen kimutatása; Ca(II) kimutatása Sr (II) és Ba (II) mellett. A l m á s s y G y u l a, D e z s ö I s t v á n, S z é l l T a m á s), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 12, 373—376 (венг.; рез. нем.)

2′-окси-4′-нитрохалкон (I), образующий с ионами различных металлов в щел. р-ре окрашенные осадки или окрашенные растворимые соединения, исследован как возможный аналитич. реактив. Опытами установлено, что в образовании комплексов участвуют три функциональные группы I. Разработан быстрый прямой способ открытия щел.-зем. металлов в присутствии ионов других металлов. Установлено, что I особенно пригоден для открытия Ca^{2+} в присутствии Sr^{2+} и Ba^{2+}. Т. Л.

22647. **Метаванадат натрия как реактив при объемном анализе. Часть III. Метод, основанный на применении дифениламина в качестве индикатора. Сингх, Сингх** (Sodium meta-vanadate as volumetric reagent. Part III. Diphenylamine indicator method. S i n g h B a l w a n t, S i n g h R a n j i t), Res. Bull. Panjab Univ., 1955, № 71, 63—66 (англ.)

Метод косвенного определения $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KJO_4, $K_2S_2O_8$, а также H_2O_2 основан на восстановлении этих в-в избытком соли Мора (I) и на оттитровывании непрореагировавшего восстановителя р-ром $NaVO_3$ (II) по дифениламину. К навеске анализируемого в-ва добавляют 20 *мл* воды, 20 *мл* H_2SO_4 и избыток стандартного р-ра I. Смесь встряхивают и доводят конц-ию H_2SO_4 разбавлением до 1 н. Затем добавляют ~10 *мл* H_3PO_4 и несколько капель дифениламина и титруют 0,1 н. II до неисчезающей сине-фиолетовой окраски. В подавляющем большинстве случаев погрешность определения перечисленных окислителей <1%. Часть II см. РЖХим, 1956, 7032. Н. П.

22648. **Применение окисляющей системы бром — сульфат двухвалентной ртути в количественном неорганическом анализе. Модьяно, Парьо** (Emploi, en analyse quantitative minérale, du système oxydant brome-sulfate mercurique. M o d i a n o J a c q u e s, P a r i a u d J e a n - C h a r l e s), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 500 (франц.)

Введение $HgSO_4$ в нормальный сернокислый р-р Br_2 повышает окислительно-восстановительный потенциал от 1,09 до 1,45 *в*. В этих условиях такие индикаторы с подходящим потенциалом перехода, как дифениламинсульфоновая к-та и железо-*о*-фенантролиновый комплекс, разрушаются. Поэтому предлагаемый окислитель применяют или для потенциометрич. или для обычного обратного титрования ряда восстановителей. В последнем случае к 10 *мл* 0,1 н. бромат-бромидной смеси добавляют 5 *мл* 6 н. H_2SO_4 и через 1 мин. приливают ~10 *мл* 0,2 н. р-ра $HgSO_4$ в 1 н. H_2SO_4. К смеси добавляют анализируемое в-во (Fe^{2+}, Sn^{2+}, As(3+), Sb(3+), $S_2O_3^{2-}$ или NO_2^-) и через 30 сек. приливают 10 *мл* 3 н. NaCl; при этом избыточный бром выделяется из комплекса. К р-ру добавляют 20 *мл* 20%-ного р-ра KJ и титруют выделившийся J_2 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Ионы Fe^{3+} связывают в фосфатный, а ионы Sb (5+) — во фторидный комплексы, чтобы избежать окисления иодида. Титрование длится ⩽ 10 мин. Описанный метод применим для определения иона $S_2O_4^{2-}$, который окисляется до SO_3^{2-}. Точность титрования 0,5%. Н. П.

22649. **Применение некоторых тиогликоланилидов в неорганическом анализе. Мисра, Сиркар** (The use of some thioglicollanilides in inorganic analysis. M i s r a R. N., S i r c a r S. S. G u h a), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 127—134 (англ.)

Описаны свойства соединений Ag, Pb, Hg^+, Hg^{2+}, Cu, Cd, Bi, Sn, Zn, Co и Ni с десятью тиогликоланилидами. Для получения реактива нагревают ~2—2,5 часа эквимолекулярную смесь тиогликолевой к-ты и соответствующего амина (сульфаниламид, сульфопиридин, сульфотиазол, *м*-нитроанилин, *о*-хлоранилин, *о*- и *м*-аминобензойные к-ты, *п*-аминоэтилбензоат, *п*-амино-*п′*-аминодифенилсульфон, *п*,*п′*-диаминодифенилсульфон) на глицериновой бане при 110—120°, в токе CO_2, измельчают, промывают разб. HCl и водой, очищают перекристаллизацией из разб. C_2H_5OH. Описан метод весового определения Co с несколькими реактивами (молярные отношения Co к реактиву 1 : 3); показана возможность использования реактивов для колориметрич. определений, установлены пределы чувствительности р-ций на Ni и Co (~0,5γ); определен состав комплексного соединения Ag с тиогликолилсульфотиазоланилидом $[Ag(C_{11}H_{10}O_3N_3S_3) \cdot H_2O]$. А. З.

22650. **Иодометрический метод определения 8-оксихинолина в присутствии меди. Верма, Бхучар** (An iodimetric method for the determination of 8-hydroxyquinoline in the presence of copper. V e r m a M. R., B h u c h a r V. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 8, B419—B421 (англ.)

Связанный в комплекс с Cu 8-оксихинолин титруют обычным бромато-иодометрическим методом после добавления лимоннокислого калия или комплексона III при pH 6,2. А. З.

22651. **Аргентометрическое титрование. Ласловская-Грома** (Argentometriás titrálások. L a s z l o v s z k y n e C r o m à G i z e l l a), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 10, 199—202 (венг.)

Описаны аргентометрич. методы, принятые в 5 издании Венгерской фармакопеи для определения различных лекарственных препаратов. Н. Т.

22652. **Влияние органических растворителей на адсорбционные индикаторы. Богнар, Шарошн** (Adszorpciós indikálási folyamatok befolyásolása szer-

ves oldószerekkel. Bognár János, Sárosi Szilvia), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 5, 149—154 (венг.; рез. нем.)

Добавлением органич. р-рителей с низким диэлектрич. постоянным удалось расширить интервал применимости производных флуоресцеина (флоксин, дибромфлуоресцеин, эозин, дииодфлуоресцеин, диметилдииодфлуоресцеин, розовый бенгальский, эритрозин, иодэозин) в качестве адсорбционных индикаторов при аргентометрич. титровании галогенидов. В присутствии ацетона и CH_3COOH титрование J^- может быть осуществлено с индикатором *n*-диметиламинобензилиденроданином. В противоположность производным флуоресцеина, образующих с Ag^+ окрашенные осадки, *n*-этоксихризоидин, ведущий себя как адсорбционный индикатор для определения конц-ии H^+-ионов, в присутствии органич. в-ва с низкой диэлектрич. постоянной оказывается совершенно неэффективным. Т. Л.

22653. **Аскорбиновая кислота как восстановитель в количественном анализе. Часть I. Гопала-Рао, Нараяна-Рао** (Ascorbic acid as a reducing agent in quantitative analysis. Part I. Gopala Rao G., Narayana Rao V.), Z. analyt. Chem., 1955, 147, № 5, 338—347 (англ.)

Изучена стабильность водн. р-ров аскорбиновой к-ты (I) в конц-иях, обычно применяющихся в колич. анализе (0,1—0,05 н.), и в более разб. р-рах (0,01—0,006н.). Скорость окисления I после выдержки р-ров ее на воздухе и в атмосфере CO_2 определяли титрованием 0,1 н. KJO_3 через определенные промежутки времени. Установлено, что I окисляется на воздухе в течение 4 суток на ~14% в 0,066 н. и на ~62% в 0,0066 н. р-рах. Скорость окисления уменьшается при подкислении р-ра (0,04 н. по H_2SO_4). В этом случае в течение 4 суток на воздухе окисляется ~4,5% I в 0,066 н. и ~42% I в 0,0066 н. р-рах. При увеличении конц-ии H_2SO_4 до 2 н. устойчивость р-ров I понижается. Удаление воздуха и сохранение I в атмосфере CO_2 понижает окисляемость. Так, в течение 4 суток I в 0,066 н. р-ре окисляется на ~0,6%, а в 0,066 н. р-ре на ~25%. 0,05 н. р-ры I довольно устойчивы в течение недели в атмосфере CO_2, даже если они не подкислены H_2SO_4. Прибавление $H_2C_2O_4$ (0,05 *M*) незначительно повышает устойчивость I как на воздухе, так и в атмосфере CO_2. Сделан вывод, что I достаточно устойчива в 0,1—0,05 н. р-рах и может быть рекомендована в качестве восстановителя для колич. анализа. Т. Б.

22654. **Потенциометрическое определение pH цинкового электролита в присутствии различных примесей. Коваленко К. Н., Кривчикова Е. П.** В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 202—206

Изучено влияние примесей в электролитах цинкового произ-ва (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Na^+, Cl^-, ClO_3^-, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, желатины, клея и ксантогената K) на точность определения pH посредством водородного, хингидронного и стеклянного электродов и определены предельные конц-ии примесей, отравляющих электроды, при которых еще возможно определение pH без большой погрешности. В. С.

22655. **Стандартизация серной кислоты по карбонату натрия. Бейлис, Бронк, Лебхавский, Пфейффер** (Standardization of sulfuric acid against sodium carbonate. Balis F. W., Bronk L. B., Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 7, 1173 (англ.)

Для обеспечения стандартизации 1 н. H_2SO_4 к-ту титровали по шести различным образцам продажного Na_2CO_3 (I) высшей степени чистоты. При таком методе стандартизации точность при установлении конц-ии 1 н. H_2SO_4 составляет 0,04%, тогда как при пяти повторных титрованиях по одному образцу I она ≤0,1%. Порцию каждого образца I нагревают при 250° в бюксе до постоянного веса и хранят в эксикаторе. В день, назначенный для стандартизации по данному образцу I, отвешивают 5 *г* данного образца I и приготовляют (по весу) 100 *г* водн. р-ра. Пять 10-*г* порций этого р-ра титруют из весовой бюретки стандартизуемой ~1 н. H_2SO_4 до pH 3 в присутствии одной капли 0,1%-ного р-ра метилового оранжевого в качестве предварительного индикатора. Окраску в конечной точке сравнивают с окраской стандартного буферного р-ра. После удаления CO_2 кипячением и обмывания стенок колб свежепрокипяченной дистилл. водой в каждую колбу прибавляют по 2 капли 0,1%-ного р-ра бромтимолового синего и заканчивают титрование разб. р-ром NaOH. Во избежание хим. изменений титрование каждого р-ра I заканчивают в течение одного дня. Применение смешанного индикатора целесообразно, так как при этом заметно приближение к конечной точке и переход окраски при pH 7 отчетлив. Поправки на индикатор не вводят. Расчет показывает, что в присутствии HSO_4^- результаты титрования занижены на < 0,001%. А. Г.

22656. **Ацидиметрическое и алкалиметрическое титрования методом заторможенной конечной точки. Манн** (Acidimetriás és alkalimetriás titrálások «holtponti» (dead stop) végpontjelzéssel. Mann György), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 1, 26—28 (венг.; рез. англ.)

Метод заторможенной конечной точки применим при ацидиметрич. и алкалиметрич. титрованиях при добавлении к титруемому р-ру хингидрона и измерении изменения поляризационного тока между Pt- или Al-электродами. Во всех случаях конечная точка может быть с достаточной отчетливостью обнаружена визуально. Т. Л.

22657. **О кривых высокочастотного титрования. Цянь Жэнь-юань** (高频滴定曲線. 錢人元), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, 21, № 3, 273—279 (кит.; рез. англ.)

Обсуждаются кривые, полученные при различных методах высокочастотного титрования. В. С.

22658. **Применение поляризационных кривых в аналитической химии. Курсье** (Utilisation des courbes de polarisation en chimie analytique. Coursier Jacques), Ann. Chimie, 1954, 9, juill — août, 353—398 (франц.)

Выясняется взаимоотношение между хим. (Х) и электрохим. (Э) р-циями с применением метода поляризационных кривых (ПК). В случае идентичности механизма Х и Э р-ций с помощью ПК для различных в-в удается предвидеть, по крайней мере качественно, их хим. поведение при одновременном присутствии. Сравнивая ПК восстановителя с ПК двух или нескольких окислителей, можно предвидеть, какой из них должен окислять с большей скоростью. Так, скорость восстановления ионов MnO_4^-, BrO_3^-, JO_3^- и ClO_3^- ванадил-ионом уменьшается в ряду $MnO_4^- > BrO_3^- > JO_3^- > ClO_3^-$, в полном соответствии с положением ПК. Однако в некоторых случаях только Э данных недостаточно, чтобы предвидеть Х поведение в-в. Так, хотя ПК для Fe^{3+} расположена при более положительных потенциалах *E*, чем ПК для J_2, последний окисляет Sn^{2+} значительно быстрее. Скорость весьма медленной р-ции окисления Ti^{3+} иодом значительно возрастает в присутствии электрода, облегчающего электронный обмен. Сущность гетерогенного катализа окислительно-восстановительных р-ций состоит в замене медленной Х р-ции более быстрыми Э процессами. Значение ПК соответствующего электрода позволяет предсказать его каталитич. активность по отношению к данной

р-ции. Увеличение скорости каталитич. р-ции достигается смещением ПК восстановителя и окислителя; первого — в сторону отрицательных, второго — в сторону положительных значений E. Каталитич. активность электрода зависит от его поверхности и природы. Хотя сравнение активных поверхностей различных электродов вполне возможно (произведение $\alpha n'$ или βn в экспоненциальном множителе ур-ния ПК для изученных автором электродов из графита, полированной или платинированной Pt в первом приближении не зависит от природы электрода), но по ПК для одного электрода нельзя предсказать ход ПК для электрода другой природы. Следовательно, для решения вопроса о возможности каталитич. р-ции, о ее начальной скорости и кинетике необходимо знать ПК для электрода, используемого в качестве катализатора. Р-ции окисления мышьяковистой к-ты ионами Fe^{3+} и VO^{2+} с применением электродов из графита и платинированной Pt в качестве катализатора имеют различную кинетику. В отсутствие катализаторов гипофосфиты (I) очень медленно восстанавливают иод и метиленовую синь (II). В присутствии порошка Pd I при любых pH восстанавливают воду с выделением H_2. При pH 6,8 II обесцвечивается в присутствии порошков Pd, Cu и графита. 0,5 *M* р-р H_3PO_2 в 4 н. H_2SO_4 в присутствии Pd восстанавливает метаванадат до V^{2+}, который затем окисляется водой до V^{3+}. Некоторые р-ции восстановления катионов протекают очень медленно, но значительно ускоряются в присутствии другого быстро восстанавливающегося катиона. Примером такой р-ции является восстановление Pb^{2+} до Pb станнитом Na в присутствии Bi^{3+} и восстановление $HgCl_2$ до Hg_2Cl_2 р-ром I в присутствии Ag^+. В последнем случае I восстанавливает Ag^+ до Ag, на активной поверхности которого ионы $H_2PO_2^-$ и Hg^{2+} являются электроактивными. Эти р-ции, важные для колич. анализа, автор трактует не как индуцированные, а как каталитич. ПК можно так же использовать в качестве критерия пригодности амальгам, как восстановителей. Если кривые растворения амальгам располагаются при более отрицательных потенциалах, чем ПК для соответствующего окислителя на Hg-электроде, то амальгама пригодна в качестве восстановителя. Чтобы установить возможность колич. восстановления с помощью амальгам, нужно построить ПК восстановленной формы определяемого элемента и катиона, образующегося при растворении амальгамы. Сравнивая кривые растворения 1%-ной амальгамы Zn, Cd и Bi и насыщ. амальгамы Sn с ПК 0,01 н. р-ров V (5+), V (4+), Fe^{3+}, U (6), Ti (4+) и Cr^{3+} в 1 н. H_2SO_4, можно заключить, что Fe^{3+} восстанавливается всеми амальгамами, а Cr^{3+}, Ti (4+) и V (4+) могут быть восстановлены только амальгамой Zn. Начальная скорость восстановления Fe^{3+} амальгамами Zn, Cd, Bi и Sn в пределах ошибок опыта одинакова. Экспериментально найденные значения E этих амальгам в пределах 0,01 *в* совпадают с вычисленными в предположении, что погруженный в р-р электрически изолированный электрод принимает такое значение E, при котором сумма сил тока различных ионов равна нулю. На основе этого предположения предсказывают скорости гетерогенно и гомогенно катализируемых р-ций. Метод ПК применим также для интерпретации ряда явлений, наблюдаемых в классич. потенциометрии. См. также РЖХим, 1956, 4092. Н. П.

22659. Влияние перемещения растворителя на величину R_f в радиальной хроматографии. Бурма, Чакраборти (Effect of the distance moved by the solvent on the R_F values in circular chromatography. Burma D. P., Chakrabortty H. C.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 3, 248—252 (англ.; рез. нем., франц.)

При хроматографировании аспаргиновой и глутаминовой к-т, аланина, валина и лейцина величина R_f не зависит от расстояния, на которое перемещается подвижный р-ритель (ПР), если процесс проводят в герметически закрытой камере и в качестве ПР используют верхний слой системы C_4H_9OH — CH_3COOH — H_2O (4 : 1 : 5). Аналогичная картина наблюдается при хроматографировании аминокислот с использованием насыщ. водой фенола в качестве ПР. Эти наблюдения противоречат ранее опубликованным данным (РЖХим, 1953, 2899), согласно которым R_f аминокислот сначала возрастает, а затем уменьшается с увеличением расстояния, на которое продвигается ПР. По мнению авторов, в опытах Рао и Гири пространство камеры для хроматографирования не было достаточно насыщенным. Величины R_f для вышеуказанных аминокислот, хроматографированных без насыщения с применением насыщ. водой фенола в качестве ПР, во всех исследованных случаях несколько превышают величины R_f, полученные с насыщением. Величины R_f зависят также от способа нанесения пятна. При раздельном хроматографировании каждой аминокислоты и нанесении ее в центре бумажного диска величины R_f всегда выше, чем при одновременном хроматографировании нескольких к-т, нанесенных в виде отдельных пятен на расстоянии 2 *см* от центра. Влияние способа нанесения пятен на величину R_f авторы объясняют различным действием радиальных сил. Полное насыщение пространства камеры для хроматографирования является необходимым условием получения воспроизводимых величин R_f. Н. П.

22660. Ацидиметрия и алкалиметрия в неводной среде. Капилья-Руфиас, Хименес-Эстельес (Acidimetrías y alcalimetrías en medio no acuoso. Capilla Rufías Josefina, Giménez Estellés Luis), Inform. quím. analít., 1955, 9, № 4, 129—137 (исп.)

См. РЖХим, 1955, 52100

22661. Хроматографическое разделение катионов одного и того же элемента в различных валентных состояниях. Бигги (Separazione per via cromatografica dei cationi de uno stesso elemento di diversa valenza. Bighi Corrado), Ann. chimica, 1955, **45**, № 6-8, 532—538 (итал.)

Изучено хроматографич. разделение на бумаге ватман № 1 (восходящим методом) Fe^{2+}-Fe^{3+}, Cu^+-Cu^{2+} и Hg^+-Hg^{2+} в чистых р-рах и в присутствии других катионов. Опыты вели в атмосфере инертного газа (N_2) при 20 ± 2°. При опытах с Fe^{2+} и Fe^{3+} в форме хлоридов (0,005—0,01 *мг*) и употреблении в качестве р-рителя C_4H_9OH, насыщ. 3 н. HCl, и C_2H_5OH с 10% 5 н. HCl R_f для Fe^{2+} соответственно 0,1 и 0,37, для Fe^{3+} 0,58 и 0,62, для Fe^{2+} в присутствии Fe^{3+} 0,10 и 0,35, а для Fe^{3+} в присутствии Fe^{2+} 0,52 и 0,61. При опытах с Fe^{2+} и Fe^{3+} в форме сульфатов и употреблении в качестве р-рителя смеси из 50% C_4H_9OH, 10% CH_3COOH, 5% этилацетата и 35% воды R_f для Fe^{2+} 0,28, Fe^{3+} 0,10, Fe^{2+} в присутствии Fe^{3+} 0,28, Fe^{3+} в присутствии Fe^{2+} 0,10. При опытах с Cu^+ и Cu^{2+} в форме хлоридов и употреблении в качестве р-рителя C_4H_9OH, насыщ. 20%-ным водн. р-ром CH_3COOH, пиридина (I), I + 20% воды, I+30% воды, I+35% воды и I+45% воды R_f для Cu^+ соответственно 0,04; 0; 0; 0,72; 0,72; 0,75; для Cu^{2+} 0,10; 0,75; 0,79; 0,84; 0,89; 0,91; для Cu^+ в присутствии Cu^{2+} 0,05; 0; 0; 0,71; 0,71, 0,75; для Cu^{2+} в присутствии Cu^+ 0,09; 0,75; 0,77; 0,81; 0,87; 0,87. При опытах с Hg^+ и Hg^{2+} в форме нитратов и употреблении в качестве р-рителя смеси из 36 *мл* *изо*-C_3H_7OH, 4 *мл* конц. HNO_3 и 2 *мл* воды R_f для Hg^+

0,12, Hg^{2+} 0,40, Hg^{+} в присутствии Hg^{2+} 0,14, Hg^{2+} в присутствии Hg^{+} 0,36. Нисходящий метод, испробованный при опытах с Fe^{2+} и Fe^{3+} в форме хлоридов, требует большой затраты времени и практически менее удобен. Т. Л.

22662. Газово-жидкостная хроматография. Техника анализа и идентификация летучих веществ. Джеймс, Мартин (Gas-liquid chromatography. A technique for the analysis and identification of volatile materials. James A. T., Martin A. J. P.), Brit. Med. Bull., 1954, **10**, № 3, 170—176 (англ.)

Описаны принцип и метод разделения летучих в-в при помощи хроматографии на колонках с применением газа в качестве подвижной фазы и жидкости с высокой т-рой кипения и высокой термостабильностью в качестве стационарной фазы. Х. Р.

22663. Количественный анализ по инфракрасным спектрам поглощения порошков. II. Экспериментальная часть. Бономм (Contribution à l'analyse quantitative par les spectres d'absorption infrarouge des poudres. II. Etude expérimentale. Bonhomme J., м-lle), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 1, 32—44 (франц.)

Из кальцита (I) и смолы дауэкс (NH_4-форма сульфополистирола) (II) получали гомогенный порошок. Фракции с размером частиц 1—30 μ смешивали с измельченным KBr и путем прессования готовили таблетки, пропускание которых измеряли на ИК-спектрометре Перкина-Эльмера 21 (полосы 1431, 876, 710 $см^{-1}$ для I и 1028 и 1001 $см^{-1}$ для II). Как для I (частицы куб. формы), так и для II (сферич. частицы) зависимость поглощения от размера частиц и от кол-ва в-ва хорошо описывается ф-лами, выведенными в сообщении I (РЖХим, 1956, 19496). Р. В.

22664. Новый подход к спектрохимическому анализу с прямым отсчетом. Брем, Фассель (A new approach to direct reading spectrochemical analysis. Brehm Richard K., Fassel Velmer A.), J. Optical Soc. America, 1953, **43**, № 10, 886—889 (англ.)

Кратко описано устройство для спектрального анализа с фотоэлектрич. регистрацией при быстром сканировании спектра. Н. С.

22665. Спектральный анализ растворов с помощью вращающихся электродов. Бардоц, Babaшаньи (Spectrochemical analysis of solutions with rotating pin electrode technique. Bardócz A., Varsányi F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 1-2, 1—26 (англ.; рез. русс., нем.)

Метод основан на прерывистой подаче р-ра в разряд с помощью передвигающихся угольных электродов, закрепленных радиально на оси вращения. Концы электродов при вращении оси погружаются поочередно в расположенную под ними анализируемую жидкость. В промежутки времени, соответствующие прохождению электродов около неподвижного контрэлектрода, посредством механич. контактов происходит зажигание дуги или искры. На установке монтируются 2 контрэлектрода, расположенных под углом 135°, один из которых служит только для предварительного обжига. При использовании 4 движущихся электродов разряд происходит через каждые 45° поворота попеременно на аналитический и обыскриваемый электроды. Электроды изготовляют из угольных стержней диам. 6 *мм*. Концы всех электродов затачивают на усеченный конус с плоской поверхностью диам. 3 *мм*. Такая форма электродов обеспечивает практически постоянную величину промежутка во время разряда. Проверена воспроизводимость результатов анализа 2 типов р-ров при различных рабочих условиях. Р-р $Pb(NO_3)_2$ содержал по 0,25% Cu, Bi, Ni, Cd и 0,05% Ag. Солянокислый р-р Pt содержал Rh. Ось вращалась со скоростью 3,75 об/мин с периодом горения электрода ~ 0,5 сек. и интервалом ~ 1,5 сек. Экспозиция (горение + интервал) 2 мин. В качестве источников света применяли дугу (220 *в*, 4,2 *а*) и низковольтную искру (1000*в*, 4μ*ф*) с электронным управлением. Спектры регистрировали на среднем кварцевом спектрографе ИСП-22 при 3-линзовом освещении щели. Воспроизводимость от предварительного обжига в большинстве случаев ухудшается. Величина разрядного промежутка (1—3 *мм*) на воспроизводимость влияет незначительно. Дуговой разряд дает либо такие же, либо лучшие результаты, чем искровой. Для аналитич. пары линий Cd 3261,06 — Pb 2873,32 квадратичное отклонение, характеризующее воспроизводимость, равно 1,87%, а для Rh 3434,89 — Pt 3408,13 1,96%. Из приведенных диаграмм видно, что для Ag и Ni с той же линией сравнения (Pb) ошибка выше, чем для Cd, а для Cu и Bi близка к ошибке для Cd. Б. Л.

22666. Определение местоположения симметричных пиков с помощью простого способа наименьших квадратов. Хортон (Location of symmetric peaks by a simple least squares method. Horton William S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1190—1191 (англ.)

Разработан простой и быстрый (затрата времени 4 мин.) метод определения местоположения симметричных максимумов или минимумов (напр, интенсивности, светопоглощения и т. д.), основанный на способе наименьших квадратов. Метод приложим во всех случаях, когда пики близки к симметричным и когда независимой переменой (НП) можно придавать значения, отстоящие друг от друга на равные промежутки. Выведена (в 8 этапов) ф-ла для 7 равноотстоящих значений НП. 1. Подбирают 7 отсчетов величины y вблизи пика, отвечающие семи равноотстоящим значениям НП. 2. Записывают эти значения y в виде столбца чисел так, чтобы первое значение относилось к наименьшему значению НП (произвольная абсцисса $x = 0$). При этом из всех значений y можно вычесть постоянную часть, а полученные разности умножить на подходящий произвольный множитель с таким расчетом, чтобы получить небольшие числа без десятичных долей («кодирование»). 3. Суммируют кодированные числа; получают сумму S_1. 4. Составляют второй столбец чисел, в котором первый член равен первому члену столбца I. 2-й член нового столбца является суммой 1-го члена нового столбца и 2-го члена столбца I. 3-й член нового столбца является суммой 2-го члена нового столбца и 3-го члена столбца I. Таким образом, m-ый член нового столбца является суммой предыдущего члена нового столбца и m-го члена столбца I. 5. Суммируют числа столбца II и получают сумму S_2. 6. Составляют третий столбец из чисел столбца II таким же образом, как составляли столбец II из чисел столбца I. Суммируя числа столбца III, получают сумму S_3. 7. Вычисляют x_m (т. е. значение x, при котором y имеет максимум или минимум) по ф-ле: $x_m = (60S_1 - 51S_2 + 12S_3)/(24S_1 - 18S_2 + 4S_3)$. 8. Положение пика определяют из ур-ния: $P_m = P_0 + x_m(\Delta P)$, где P — первое значение НП в обычных единицах, x_m — значение произвольной абсциссы, вычисленное по операции 7, и ΔP — величина равного промежутка в обычных единицах. В качестве примера приведено вычисление эксперим. пика линий Co-K_α. А. Г.

22667. К вопросу о влиянии формы соединения элементов при спектральном анализе растворов с применением искрового возбуждения. Шаевич А. Б., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1089—1094

Исследовано влияние формы соединения анализируемых элементов и внутреннего стандарта на положение

градуировочных графиков при спектральном анализе среднелегированных сталей при переведении пробы в р-р и с последующим анализом смеси сухих солей. Особенно заметное влияние наблюдается при замене солянокислых и азотнокислых солей сернокислыми, что поставлено в связь с изменением т-ры разряда. Это влияние уменьшается при лучшем выборе аналитич. пар линий, однако полного подавления влияния не достигнуто. Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22. Применен генератор ИГ-2 (сложная схема, емк. 0,02 μ *ф*, индуктивность 0,01 *мгн*). Обеззоленный фильтр пропитывался р-ром, высушивался и помещался на медный диск, вращающийся со скоростью 1 об/мин. Подставной электрод медный диам. 5 *мм*. Экспозиция 1 мин. без обыскривания. Полученные результаты необходимо учитывать при применении синтетич. эталонных р-ров. В. Б.

22668. **Малогабаритный флуоресцентный рентгеновский спектрограф. Беркс, Брукс** (Miniature fluorescent X-ray spectrograph. Birks L. S., Brooks E. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1147—1149 (англ.)

Описана конструкция малогабаритного флуоресцентного рентгеновского спектрографа с фотографич. регистрацией, предназначенного для качеств. и полуколич. анализов. Для получения спектра используется торец тонкого кристалла LiF толщиной 0,1 *мм*. Фотопленка изогнута по цилиндрич. поверхности радиуса 57,3 *мм*. Прибор содержит два кристалла, что позволяет получать на одной пленке спектры двух образцов одновременно. Спектрограф помещен в камеру, которая может откачиваться или наполняться гелием для уменьшения поглощения рентгеновских лучей. Время экспозиции 0,5 — 1 час. Чувствительность прибора обеспечивает обнаружение 2% Mn в стали или 0,5% Mn в алюминии. Разрешающая способность спектрографа позволяет отделить линию Mn-K_α (2,10 A) от линии Cr-K_β (2,08 A). В. С.

22669. **Фазовый рентгеноструктурный анализ замороженных жидкостей. Смит, Хеди** (Identification of frozen liquid samples with the X-ray diffractometer. Smith H. N., Heady H. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 883—888 (англ.)

Методика проведения рентгеноструктурного анализа замороженных жидкостей иллюстрируется на примере высокотемпературных фракций сланцевой нефти. Измерения производились на рентгеновском диффрактометре с регистрацией счетчиком и самописцем. Использовалось отфильтрованное медное излучение при напряжении на рентгеновской трубке 40 *кв* и токе 20 *ма*. Растертый в тонкий порошок образец замороженной жидкости помещался в постоянно охлаждаемый спец. держатель и для предохранения от образования льда на его поверхности покрывался целлофановой пленкой. Т-ра образца во время измерений поддерживалась равной 30—40° ниже нуля. Идентификация фаз проводилась сравнением диаграмм самописца с аналогичными диаграммами эталонных образцов или сравнением эксперим. набора межплоскостных расстояний с таковыми для предполагаемых фаз с учетом относительной интенсивности линий (в работе приведены наборы межплоскостных расстояний и относительные интенсивности линий для ряда компонент нефти). Вследствие сильной зависимости интенсивности линий от дисперсности образца колич. фазовый анализ можно провести лишь весьма ориентировочно. А. Ш.

22670 К. **Применение ионного обмена в аналитической химии. Самуэльсон О.** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1955, 286 стр. с илл., 14 р. 60 к.

22671 К. **Горячая аналитическая лаборатория. Яковлев Г. Н., Дергунов Е. П., Реформатский И. А., Дедов В. Б.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 16 стр., илл., беспл.

22672 К. **Краткое введение в качественный анализ. Медикус** (Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 27. verb. Aufl. Medicus Ludwig. Dresden, Leipzig, Th. Steinkopff, 1955, VIII + 146S., 5.-DM), (нем.)

22673 К. **Элементарный качественный химический анализ. Гуилиццони** (Elementi di analisi chimica qualitativa. Generalita reazioni dei cationi e degli anioni. Analisi delle leghe metalliche. Guilizzoni G. Giacomo. Bologna, R. Patron, 1954, 215 p., 1300 L.) (итал.)

22674 К. **Быстрый качественный анализ катионов. Шарло, Безье, Гоген** (Analyse qualitative rapide des cations. 2 éd., Charlot Gaston, Bézier Denise, Gauguin Roland. Paris, Dunod, 1955, xii + 55 p., ill., 450 fr.) (франц.)

22675 К. **Качественный химический анализ. Для химических и фармацевтических лабораторий. 4-ое полностью перераб. изд. Аутенрит, Розенмунд** (Qualitative chemische Analyse. Zum Gebr. in chem. u. pharmazeut. Laboratorien. 4. völlig umgearb. Aufl. Autenrieth Wilhelm, Rosenmund Karl W., Dresden, Leipzig, Th. Steinkopff, 1955, 152 S., ill., 10.— DM (нем.)

22676 К. **Сухие реакции определения химических элементов и метод растирания в качественном анализе. Хананашвили М.**, (ქიმიური ელემენტების განსაზღვრის მშრალი რეაქციები და სრესის მეთოდი თვისებით ანალიზში. ხ ა ნ ა ნ ა შ ვ ი ლ ი მ.), თბილისი, საქ. პოლიტექნიკური ინსტიტუტის სამეცნიერო-კვლევითი სექტორის გამოცემა, 1954, 31 გვ., 1 მან.

22677 К. **Органические реактивы. Теория применения в качественном анализе. Карбони** (I reattivi organici. Teoria impiego in analisi qualitativa. Carboni Paolo. Milano, Ed. Gorlich, 1954, viii, 111 p. ill, 850 L.) (итал.)

22678 К. **Аналитическая химия. Количественный анализ. Безухович-Главинич** (Analitička hemija. Kvantitativna analiza. Za III razred industriske srednje tehničke skole. Bezuhović-Glavinić Danica. Beograd, «Znanje», 1954, 84 Str., ill.) (серб.)

22679 К. **Введение в практикум по неорганической химии (включая количественный анализ). Изд. 3-е, расширенное. Яндер, Вендт** [Einführung in das anorganisch-chemicshe Praktikum (einschlieβlich der quantitativen Analyse). 3 verb. Aufl., Jander Gerkart. Wendt Hildegard. Leipzig., Hirzel, 1954, XX + 460 S, 11.— DM (нем.)

22680 К. **Колориметрия, фотометрия и спектрофотометрия. 3 перераб. изд. Кортюм** (Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluorescenz-, Streuungs-, Trübungs-u. Reflexionsmessungen. 3 neubearb. Aufl. Kortüm Gustav. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verl. 1955, VIII, 458 S., 36.—DM) (нем.)

22681 Д. **Применение электронного микроскопа для микрохимического анализа. Землянова Л. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., М-во радиотехн. про-мсти, М., 1955

22682 Д. **Новый подход к спектрохимическому анализу с прямым отсчетом. Брем** (A new approach to direct-reading spectrochemical analysis. Brehm Richard Keith. Abstr. doct. thes. Chem.,

Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 383—385 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 22664

22683 Д. **Применение органических веществ в анализе некоторых неорганических соединений.** **Сенецкая Л. П.**, Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

См. также: Измерение pH 22139 Др. вопр. 21950, 22229

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

22684. **Заметка об аналитическом методе определения лития. Готтфрид** (Příspěvek k analytickému stanovení lithia. Gottfried J.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 9, 390—391 (чеш.)

При определении Li в минералах, напр. в цинвальдите, удаляют SiO_2 нагреванием с H_2SO_4 и HF, осаждают окиси M_2O_3 аммиаком, а Mn и Ca — в виде оксинатов. После этого осаждают Li щел. р-ром периодата калия и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 2 *г* минерала выпаривают досуха с 50%-ным H_2SO_4 и HF. К остатку, растворенному в смеси 20 *мл* HCl (1 : 1) и 30 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 для окисления Fe^{2+} и осаждают M_2O_3 аммиаком. После переосаждения M_2O_3 фильтрат выпаривают до 150 *мл*, нейтрализуют, прибавляют 20 *мл* р-ра ацетата оксина, воду до 250 *мл* и фильтруют. 50 *мл* фильтрата после подкисления H_2SO_4 выпаривают досуха и прокаливают до удаления солей NH_4. К остатку, растворенному в 3 *мл* воды, прибавляют медленно при 70° 9 *мл* р-ра KJO_4 (24 *г* KOH и 10 *г* KJO_4 в 100 *мл*) и нагревают на водяной бане 15—20 мин. Осадок периодата лития отфильтровывают через тигель G4, промывают 4 раза по 2 *мл* 5 н. KOH и растворяют в 5 *мл* 1 н. H_2SO_4, причем тигель промывают 10 *мл* воды и 5 *мл* 1 н. H_2SO_4 К полученному р-ру прибавляют 15 *мл* конц. HCl и 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ и выделенный J_2 титруют р-ром $Na_2S_2O_3$, установленным по навеске Li_2CO_3. Н. Т.

22685. **Пламеннофотометрическое изучение щелочных металлов. Пунгор, Запп** (Az alkálifémek lángfotometriás vizsgálata. Pungor Ernö, Zapp Erika Éva), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 4, 117—122 (венг.; рез. нем.)

Установлено, что пламеннофотометрич. поведение щел. металлов закономерно изменяется в интервале от Li до Cs. Наибольшее влияние на зависимость между конц-ией и эмиссией для первых членов группы (Li, Na) оказывает термич. диссоциация, а для остальных (K, Rb, Cs) — ионизация. На эмиссию последних членов группы оказывает большое влияние присутствие примесей щел. металлов, а также некоторых анионов. Т. Л.

22686. **Колориметрическое определение так называемого усвояемого калия в почвах. Жакке, Ле-Нир** (Dosage colorimétrique de la potasse des sols dite assimilable. Jacquet J., Le Nir Y.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, **A6**, № 3, 499—505 (франц.)

Метод основан на осаждении K из почвенной вытяжки (ПВ) действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (I) и последующем определении Co в виде роданидного комплекса. При содержании $CaCO_3$ в почве 0—1; 1—5 и > 5% для приготовления ПВ берут соответственно 0,25; 0,5 и 1%-ный р-р трихлоруксусной к-ты (II). К 3 *г* измельченной сухой почвы добавляют 18 *мл* р-ра II, энергично перемешивают 1 мин., фильтруют и к 6 *мл* фильтрата добавляют нейтрализованный по фенолфталеину формалин, чтобы связать ионы NH_4^+. Р-р нейтрализуют содой по метиловому красному, добавляют свежеприготовленный р-р I, перемешивают, отстаивают осадок 2 часа, центрифугируют и сливают маточный р-р. Осадок трижды промывают водой, каждый раз центрифугируя и удаляя жидкость над осадком. Осадок растворяют в нескольких каплях чистой конц. HCl, выпаривают р-р при 100—105° досуха, растворяют остаток в 1 *мл* воды и добавляют 0,5 *мл* насыщ. NH_4SCN. Железо связывают в фосфатный комплекс, добавляя 1 *мл* 2,5%-ного р-ра Na_2HPO_4, приливают смесь равных частей амилового спирта и ацетона и перемешивают. Интенсивность синей окраски образовавшегося роданокобальтоата измеряют на фотометре с желтым фильтром или же определяют сравнением со стандартами в компараторе. Содержание K в пробе определяют по калибровочному графику. С наибольшей точностью определяют до 500 γ K в пробе. K определяют с приемлемой точностью, если его содержание в пробе не превосходит 1000γ. Описанный метод применен для определения K в большом числе образцов почв с различным содержанием $CaCO_3$ и дал результаты, согласующиеся с полученными по методу Шлезинга (определение в виде $KClO_4$). Н. П.

22687. **Определение малых количеств рубидия в присутствии калия. Полевая Н. И., Миркина С. Л.**, Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1955, № 1, 123—127

Разработан метод совместного определения K и Rb при соотношении $K:Rb \leqslant 100:1$ с использованием радиоактивных индикаторов. Исследуемый р-р делят на три равные части. Из р-ра 1 полностью осаждают K и Rb гексанитрокобальтиатом Na (I), через сутки фильтруют, осадок на стеклянном фильтре № 4 промывают смесью 100 *мл* воды, 10 *мл* спирта и 1 *мл* лед. CH_3COOH (вес осадка *A мг*). К р-рам 2 и 3 добавляют соответственно Rb^{86} и K^{42}, производят неполное осаждение р-ром I, получая осадки весом соответственно *a* и *b мг*. Осадки растворяют на фильтре 5%-ной HCl; отношения активностей полученных р-ров и первоначальных р-ров (2 и 3 с добавкой Rb^{86} и K^{42}) обозначают α′ и β′. Содержание $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$ x и $K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$ y находят из системы ур-ний: $x+y=A$, $\alpha(x+Rbg)+\beta(y+K_g)=(a+b)/2$, где Rbg и K_g — веса радиоактивных Rb и K, добавленных к р-рам 2 и 3, в пересчете на гексанитрокобальтиаты (в *мг*); $\alpha=\alpha'(a+b)/2a$ и $\beta=\beta'(a+b)/2b$. При измерениях активности вносят поправку на распад K^{42} во время опыта, для чего систематически замеряют активность р-ра «свидетеля» Погрешность при определении Rb 5,5%, для K 3,3%. Т. А.

22688. **Отделение меди от других обычных металлов методом хроматографии на бумаге. Алмаши, Дежё** (A réz papírkromatográfiás elválasztása a többi fémtöl. Almássy Gyula, Dezsö István), Magyar. kém. folyoirat, 1955, **61**, № 5, 158—160 (венг.; рез. нем.)

Для выделения Cu методом хроматографии на бумаге рекомендуется р-ритель, состоящий из 17 *мл* C_2H_5OH, 3 *мл* конц. HCl и 80 *мл* эфира. В отсутствие U проявленную хроматограмму опрыскивают 5%-ным р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$; в присутствии U для опрыскивания употребляют 0,5% -ный спирт. р-р рубеановодородной к-ты. Описанным методом выделяют и обнаруживают ≥ 0,1 γ Cu. Пользуясь хроматограммой сравнения, на основе размера и интенсивности окраски пятна можно осуществить полуколич. определение Cu. Т. Л.

22689. **Открытие и фотометрическое определение меди и весовое определение селена при помощи тетраэтилтиурамдисульфида. Михаль, Зыка** (Nachweis und photometrische Bestimmung von Kupfer und gravimetrische Bestimmung von Selen mit

Tetraäthylthiuramdisulfid. Michal J., Zýka J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 305—311 (нем. рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 7621, 26395, 26396.

22690. Полярографическое определение меди, железа, кадмия и свинца в цинке. Долежал Я., Гофман П., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 858—862 (русс.; рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 1076.

22691. Влияние качества бумаги на две каталитические капельные пробы на медь. Раш, Роджерс (The effect of the substrate on two catalytic spot tests for copper. Rush Richard M., Rogers L. B.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 821—823 (англ., рез. нем., франц.)

Чувствительность капельного открытия Cu^{2+}, основанного на автокаталитич. окислении резорцина (Lambert R. H., Analyt. Chem., 1952, **24**, 868) или *о*-динитробензола с фенилгидразином (Гуревич А. А., Докл. АН СССР, 1952, **82**, 431), определена для 22 сортов фильтровальной бумаги. Максим. чувствительность (от 0,005 γ Cu) имеет место при употреблении беззольной бумаги. Б. З.

22692. Отделение меди от кадмия электроосаждением из аммиачного раствора. Дил, Крейг (The separation of copper from cadmium by electro-deposition from ammoniacal solution. Diehl Harvey, Craig Russell), Analyst, 1955, **80**, № 953, 599—601 (англ.)

Метод основан на разнице потенциалов восстановления $Cu(NH_3)_2^+$ (—0,47 *в* относительно водородного электрода или —0,73 *в* относительно насыщ. к. э.) и Cd (—0,63 *в* относительно водородного электрода) при конц-ии NH_3 1 *M*, остаточной конц-ии Cu в р-ре 10^{-6}*M* и конц-ии Cd 0,1 *M*. При анализе Ag-припоев электроосаждение ведут в аппарате с механич. мешалкой (Diehl H., Butler J. P., Analyst, 1952, **77**, 268). Навеску 0,7—0,8 *г* припоя растворяют в 12 *мл* разб. HNO_3 (1 : 4), кипятят до удаления окислов азота, разбавляют р-р до ~150 *мл*, добавляют 10 *мл* конц. NH_4OH и ведут осаждение Ag 25 мин. при напряжении —2,4 *в* относительно насыщ. к. э. пропусканием O_2 через р-р. Электрод вынимают, промывают водой, сушат при 110° и взвешивают. Заменив Pt-сетку и пропуская вместо O_2 ток N_2, добавляют в р-р 2 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$; доводят напряжение до —0,73 *в* и ведут электролиз 25 мин.; электрод промывают, сушат 5 мин. при 110° и взвешивают. Для припоя состава (в %): Ag 50,92; Cu 15,74; Cd 17; Zn 15,9 средний результат для 12 определений: Ag 50,94%; Cu 15,75%. Б. З.

22693. Новый объемный метод определения золота. Бертольо-Рьоло, Гаррини (Nuovo metodo volumetrico per la determinazione dell'oro. Bertoglio Riolo Carla, Garrini Erminia), Ann. chimica, 1955, **45**, № 9—10, 767—772 (итал.)

Метод определения небольших кол-в Au основан на его р-ции с хлоритом при pH ~5,5 с последующим иодометрич. титрованием выделившейся ClO_2. Аппаратура состоит из нескольких промывалок Дрекселя, в одной из которых проводится р-ция, а другие наполнены 1%-ным р-ром KJ, связывающим ClO_2. Р-ция проводится в струе CO_2. Погрешность при содержании Au 1—7 *мг* ≤ 1,5%. Присутствие Cu, Zn, Ni, Fe, Pt и Cd не мешает. Б. А.

22694. Определение содержания золота в цианидных гальванических ваннах. Марьянович (Одређивање злата у цијанидним растворима. Марјановић Божидар), Гласник хем. друштва, 1954, **19**, № 4, 243—244 (серб.; рез. англ.)

Метод определения Au в цианидных ваннах основан на осаждении AuCN под действием HNO_3. 100 *мл* анализируемого р-ра разбавляют до 500 *мл* и к аликвотной порции р-ра по каплям прибавляют HNO_3 (уд. в. 1,12). Осадок отфильтровывают, сушат при 105°, помещают в Pb-конус и после квартования подвергают купелированию. Т. Л.

22695. Увеличение стабильности окраски при определении магния. Янь, Чеснин (Increased color stability in the determination of magnesium. Yien C. H., Chesnin Leon), Soil Sci. Soc. America Proc., 1953, **17**, № 3, 240—242 (англ.)

Метод определения Mg в форме красочного лака с тиазолом желтым (Drosdoff M., Nearpass D. C., Analyt. Chem., 1948, **20**, 673) модифицирован путем стабилизации развивающейся окраски при помощи $NaHSO_3$ и применен для анализа растительных и почвенных вытяжек. Описаны вариант с титановым желтым и 2 варианта с тиазолом желтым. 1. К аликвотной порции анализируемого водн. р-ра добавляют 5 *мл* смеси, состоящей из равных объемов 2%-ного р-ра крахмала и р-ра сравнения (3,7 *г* $CaCl_2$, 0,74 *г* $Al_2(SO_4)_3$, 0,36 *г* $MnCl_2$, 0,6 *г* Na_3PO_4 растворяют в 500 *мл* воды, содержащей 10 *мл* конц. HCl, и разбавляют до 1 *л*), и 0,5 *мл* 15%-ного р-ра Na_2SO_3. Встряхивают, прибавляют 1,25 *мл* 0,01%-ного р-ра титанового желтого, 10 *мл* 1 н. NaOH, разбавляют до 25 *мл* и через 30 мин. фотометрируют при 540 *мμ*. Окраска стабильна 24 часа. Описанный вариант применим при 0,1—1 γ/*мл* Mg. 2. К аликвотной порции экстракта, полученного экстрагированием образца почвы р-ром CH_3COONH_4, добавляют 5 *мл* смеси, состоящей из равных объемов 1%-ного р-ра поливинилового спирта, 0,5%-ного р-ра $NaHSO_3$ и р-ра сравнения, встряхивают, добавляют 1 *мл* 0,04%-ного р-ра тиазола желтого, 4 *мл* 10 н. NaOH, встряхивают и немедленно фотометрируют при 540 *мμ*. Окраска стабильна 1 час. Описанный вариант применим при 0,2—3,2 γ/*мл* Mg. 3. К аликвотной порции водн. экстракта растительного материала или почвы добавляют 5 *мл* смеси, состоящей из равных объемов 1%-ного р-ра поливинилового спирта, 0,5%-ного р-ра $NaHSO_3$ и р-ра сравнения, встряхивают, добавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра тиазола желтого и разбавляют р-р до ~20 *мл*; затем добавляют 3 *мл* 10 н. NaOH, разбавляют до 25 *мл* и через 10 мин. фотометрируют при 540 *мμ*. Окраска стабильна 24 часа. Описанный вариант применим при 0,1—3,4 γ/*мл* Mg. Модифицированный метод дает более точные и воспроизводимые результаты, чем оригинальный. Т. Л.

22696. Обсуждение статьи «Пламеннофотометрическое определение окиси магния в портланд-цементе» (Discussion of paper on flame photometric determination of magnesium oxide in portland cement), ASTM Bull., 1953, № 191, 70—71 (англ.)

Отмечено, что в опубликованной ранее статье (РЖХим, 1954, 20353) в разделе, посвященном калибровке прибора, указание автора о том, что «истинное пропускание соответствует отсчету по шкале, умноженному на 0,1», является неправильным, так как при установке прибора на 100%-ное пропускание селектор был установлен автором в положение «0,1»; отсюда вытекает, что для определения пропускания образца, выраженного в процентах, умножения на фактор 0,1 не требуется. Рекомендуется также в области пламенном фотометрии заменить термин «пропускание» термином «испускание». Т. Л.

22697. Применение фталеинкомплексона в качестве индикатора для кальция и магния при титровании почвенных экстрактов. Таккер (Phthaleincomplexone as an indicator for calcium and magnesium in the titration of soil extracts. Tucker B. M.), J. Austral Inst. Agric. Sci., 1955, **21**, № 2, 100—101 (англ.)

Фталеинкомплексон (I) очень чувствителен к ионам щел.-зем. металлов и в отличие от эриохром-черного T не взаимодействует с ионами других металлов (Cu, Co и т. д.). I получают конденсацией 2 молей иминодиуксусной к-ты с 1 молем *о*-крезолфталеина в присутствии 2 молей формальдегида. I бесцветен при pH $< 6{,}5$; в интервале pH 7—8 он имеет бледнорозовую окраску, при pH > 11 приобретает интенсивную красно-фиолетовую окраску. Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} в интервале pH 10—11 дают с I красно-фиолетовую окраску, а Mg^{2+} — темнорозовую. Хотя такие металлы как Cu не взаимодействуют с I, при титровании Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексоном III (II) эти металлы удаляют или маскируют цианидом, так как они быстрее образуют комплексы с II, чем Ca^{2+} и Mg^{2+}. При определении суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ или Ba^{2+} после осаждения сульфатов применение I вместо эриохром-черного T дает хорошие результаты. Отпадает необходимость в прибавлении Mg^{2+} к титруемому р-ру (если Mg^{2+} отсутствует). Для увеличения чувствительности I к Ba^{2+} и Sr^{2+} прибавляют NH_4OH, но в этом случае р-р должен содержать аммонийные соли, так как иначе при взаимодействии аммиака с солями K и Na появится щел. окраска I. I применяют при установке титра р-ра II или других подобных реактивов по чистым р-рам Ca^{2+}. Для маскировки в конечной точке титрования остаточной розовой окраски (особенно в р-рах, содержащих NH_4Cl или CH_3COONH_4) применяют смесь метилового красного с диаминовым зеленым B, либо нафтол зеленый B. Р-р окрашивается в бледносерый цвет, переходящий при небольшом избытке II в бледнозеленый. Порошкообразный индикатор готовят следующим образом: 100 *мг* I и 75 *мг* нафтола зеленого B растирают до 120 меш и смешивают с 20 *г* чистого NH_4Cl, растертого также до 120 меш. Для каждого титрования требуется ~ 40 *мг* порошка. Л. Х.

22698. Быстрое удаление железа, алюминия, титана, марганца и фосфорной кислоты из растворов, предназначенных для определения магния и кальция. Кампен, Нейст (Een snelle verwijdering van ijzer, aluminium, titaan, mangaan en phosphorzuur uit oplossingen, bestemd voor de bepaling van magnesium en calcium. Campen W. A. C., Nijst L. J. H.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 10, 186—188 (голл.; рез. англ.)

Метод определения Mg и Ca при помощи бензоата аммония усовершенствован за счет быстрого удаления Fe, Ti, Al и Mn. P_2O_5 легко удаляют количественно следующим образом: на каждые 25 *мг* присутствующей P_2O_5 добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $FeCl_3$; на каждые 5 *мг* присутствующего Mn добавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$; P_2O_5 осаждается в форме $FePO_4$, а Mn (2+) — в форме MnO_2 после 2-минутного кипячения в слабокислой среде. Избыток $KMnO_4$ удаляют кипячением с р-ром бензоата аммония при pH ~ 4; после этого Al, Ti и остаток Fe осаждают по ранее описанному методу (Kolthoff I. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 812). Т. Л.

22699. Фотохимическое определение хлорида двухвалентной ртути по реакции Эдера с использованием иона четырехвалентного церия как сенсибилизатора. Састри, Калидас (Photochemical estimation of mercuric chloride by Eder's reaction with ceric ion as sensitiser. Sastri M. N., Kalidas Ch.), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 1, 3—6 (англ.)

К р-ру $HgCl_2$ ($\sim 0{,}5$ *M*) приливают 0,05 *M* $(NH_4)_2C_2O_4$ ($\sim$4-кратное кол-во от теоретически необходимого), 0,1 *мл* свежеприготовленного 0,01 *M* $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ и выдерживают смесь 15—20 мин. под ртутной лампой (Филипс Репро); при этом количественно образуется Hg_2Cl_2. Приливают избыток 0,05 н. J_2 (содержит не менее 50 *г* KJ в 1 *л*), встряхивают смесь несколько минут до полного растворения Hg_2Cl_2 и оттитровывают избыток J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$. А. З.

22700. Изменение метода определения алюминия по Шварцу фон Бергкампфу. Шехин (Modification of Schwarz von Bergkampf's method for determining aluminum. Shehyn Henri), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1341 (англ.)

Определение Al в сплавах, содержащих Ti и большие кол-ва Fe, ранее описанным методом (Schwarz von Bergkampf E., Z. analyt. Chem., 1931, **83**, 345) после удаления Fe электролизом с Hg-катодом и осаждения Ti купфероном затруднительно, так как при последующем осаждении Al 8-оксихинолином после добавления NH_4OH и нагревания осадок загрязняется продуктами разложения, что препятствует титрованию Al. Добавление воды, насыщ. H_2S или SO_2, $NH_2OH \cdot HCl$ или $N_2H_4 \cdot H_2O$ до введения NH_4OH позволяет устранить это затруднение. Рекомендуется после удаления Fe электролизом с Hg-катодом и осаждения Ti купфероном из кислого р-ра добавить к фильтрату 5 *мл* р-ра винной к-ты (100 *г/л*), 1 *мл* 65%-ного водн. р-ра $N_2H_4 \cdot H_2O$ (или эквивалентное кол-во $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ или $N_2H_4 \cdot 2HCl$) и, немедленно, р-р NH_4OH (в таком кол-ве, чтобы избыток NH_4OH составлял 5 *мл* на 100 *мл* р-ра). Затем р-р нагревают до 70°, осаждают Al небольшим избытком 5%-ного р-ра 8-оксихинолина в CH_3COOH, нагревают в течение 30 мин., отфильтровывают осадок оксихинолината Al и далее определяют Al, как обычно. Б. З.

22701. Быстрый метод определения алюминия в сплавах, содержащих железо или никель. Климовская М. Ф. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии, М., Металлургиздат, 1955, 185—187

Сплав (1 *г*) растворяют в 50 *мл* HNO_3 (1 : 1), р-р упаривают до ~ 20 *мл*, разбавляют и добавляют 10%-ный р-р NaOH до выделения осадков $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ и $Cu(OH)_2$, затем добавляют еще 50 *мл* этого же р-ра щелочи, нагревают до кипения, охлаждают, и р-р вместе с осадком переносят в мерную колбу емк. 500 *мл*. Р-р фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, причем первую порцию фильтрата отбрасывают. Отбирают 50 *мл* фильтрата, добавляют 2—3 капли фенолфталеина, нейтрализуют р-р HCl (1 : 1), после чего добавляют еще несколько капель HCl до растворения мути, нагревают до кипения, нейтрализуют 0,1 н. едкой щелочью до появления ясного красного окрашивания, прибавляют 25 *мл* 0,2 н. HCl, ~ 5 *мл* 1 н. $K_2C_2O_4$ и ~ 5 *г* NaCl. Р-р кипятят до растворения осадка (10—15 мин.), охлаждают, прибавляют ~ 5 *мл* 2 н. нейтрального р-ра $MgCl_2$, затем вводят 2—3 капли метилового красного и титруют очень медленно и при энергичном взбалтывании 0,1 н. щелочью до перехода красной окраски в желтую. Кол-во Al_2O_3, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. р-ра HCl, лучше устанавливать эмпирически по металлич. алюминию. Продолжительность определения — 3 часа. В. С.

22702. Об электролитическом определении галлия в первичном и вторичном алюминии. Каррара (Sulla determinazione elettrolitica del gallio nell'alluminio di prima e di seconda fusione. Carrara G.), Alluminio, 1954, **23**, № 3, 255—260 (итал.; рез. анг., франц., нем., русск.)

Разработан новый электролитич. метод определения Ga в алюминии. Электролиз осуществляется в подщелоченном NH_4OH сернокислом р-ре анализируемого металла в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ при pH 10,5 и силе тока 3*a*. Метод проверен на искусств. смесях и на образцах первичного и вторичного алюминия. Н. Д.

22703. Полярографическое поведение галлия. Сонтаг (Adatok a gallium polarográfiájához. Szontagh Jenö), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 9, 257—258 (венг.; рез. англ.)

В р-ре с pH 2—3, применявшемся ранее при полярографич. определении Ga (Zeltzer S., Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1932, 4, 319; Challenger G. E., Thes., Harvard Univ., 1945), полярографич. волна Ga^{3+} при —1,2 *в* (насыщ. к. э.) нарушается за счет волны иона H^+, появляющейся при —1,58 *в*; величина i_d заметно меняется в зависимости от значения pH. Опытами при более высоких значениях pH установлено, что величина i_d не зависит от pH в интервале pH 5,35—6,35; волна H^+ в этом интервале pH не мешает. При установлении значения pH на требуемом уровне рекомендуется употреблять индикатор бромкрезоловый пурпурный. Т. Л.

22704. Флуоресцентное открытие таллия и ртути. **Столяров К. П.**, Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 5, 293—298

Для обнаружения Tl использовано свойство гидратированного иона Tl^+ фотолюминесцировать при внедрении его в решетку галогенида щел. металла. Интенсивность люминесценции пленок, содержащих Tl, падает в последовательности $NH_4J > NH_4Cl \gg KJ > > KCl > KBr \gg (NH_4)_2CO_3 \gg$ чистый Tl_2SO_4. При уменьшении конц-ии Tl (от 19,67 до до 0,0012 *мг/мл*) цвет люминесценции NH_4J - Tl изменяется из фиолетово-голубого в желтый, что может служить для оценки кол-ва Tl. Открытию Tl практически не мешает ни один элемент, кроме Cu и вызывающего тушение люминесценции Fe^{3+}. Открываемый минимум соответствует 0,00012 γ Tl при предельной конц-ии 1 : 10 000 000. Описаны р-ции обнаружения Hg по оранжево-красной флуоресценции Hg_2Cl_2, красно-оранжевой Hg_2Br_2 и зеленой бората ртути. В первых двух случаях сопутствующие катионы (Ag, Pb, Bi) практически не мешают; последняя р-ция может быть использована только как частная, так как соли Bi, Pb и Fe тушат флуоресценцию бората уже при соотношении 1 : 1. Все три р-ции могут быть использованы для открытия Hg по поглощению УФ-лучей. В. Т.

22705. Определение титана в металлическом титане. **Папуччи** (Determination of titanium in titanium metal. **Papucci Roland A.**), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1175—1176 (англ.)

Метод определения Ti в металлич. титане и сплавах основан на отделении Ti на быстро вращающемся (за счет магнита) Hg-катоде (Center E. J. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1134) от Cr, Mo, Fe, Sn, Co, Ni, Cu и Mn. Затем Ti определяют колориметрически в виде желтой или оранжевой надтитановой к-ты. Небольшие кол-ва Al, Si, Mg, O, W и V не мешают. Н. М.

22706. Вольтамперометрия при постоянном токе. Применение к определению иона свинца в растворе азотной кислоты. **Николсон, Каркмер** (Voltammetry at constant current. Application to lead ion in nitric acid solution. **Nicholson M. M., Karchmer J. H.**), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1095—1098 (англ.)

Самопишущий прибор для регистрации результатов вольтамметрич. измерений при постоянном токе состоит из батарейного источника тока, цепи для измерения силы тока и напряжения (приведена электрич. схема) и электронного ленточного самописца Броуна. Устройство ячейки для электролиза обеспечивает постоянство плотности тока по всей поверхности поляризуемого массивного Hg-электрода. Один из боковых отводов ячейки — Hg_2Cl_2-электрод, погружаемый в Hg на глубину ~ 2 *мм*. Второй боковой отвод с краном служит для ввода в ячейку или удаления из нее различных в-в. Вспомогательный анод, который вводят в центральное отверстие ячейки, отделен от остального ее пространства перегородкой из пористого стекла и пробкой из агар-агара, приготовленного на 0,5 *M* KNO_3. Поверх агар-агара наливают Hg и р-р KCl. Ячейку помещают в термостат с т-рой 25±0,01°, вводят в нее 3 *мл* Hg в качестве катода и анализируемый 0,0001—0,02 *M* р-р Pb^{2+} в ~0,2 *M* HNO_3; пропускают ток N_2 в первом опыте в течение 15 мин., в последующих 5 мин. и приступают к электролизу, выбрав необходимую силу тока *i* с помощью линейных графиков зависимости *i* от переходного времени τ, построенных для значений *nC* от 10^{-6} до 10^{-2} *M*. В интервале конц-ий Pb^{2+} 0,0002—0,02 *M* величина $i\tau^{1/2}/C$ постоянна и равна $1,44 \cdot 10^{-3}$ *а сек*$^{1/2}$*мл/моль* со средним относительным отклонением ± 1%. Среднее значение $E_{1/4}$ равно — 0,406 *в* (насыщ. к. э.); оно удовлетворительно согласуется с полярографич. $E_{1/2}$ Pb^{2+} (—0,386 *в* в 0,2 *M* $NaNO_3$). Хотя ионы Pb^{2+} в значительной степени связаны в нитратный комплекс $PbNO_3^+$, кинетич. эффекты в процессе электролиза не наблюдаются. Повидимому, электрохим. р-ции предшествует быстро протекающая диссоциация комплекса. Н. П.

22707. Определение свинца в воде методом хроматографии на бумаге. **Херманович, Сикоровская** (Oznaczanie ołowiu w wodzie metodą chromatografii bibułowej. **Hermanowicz Witold, Sikorowska Celina**), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 10, 360—361 (польск.)

Определение Pb в воде основано на его хроматографич. отделении от других металлов и фотоколориметрировании в форме дитизоната. Хроматографируют восходящим методом на полосках (2,5×32 *см*) бумаги Шлейхер № 597, которые перед употреблением промывают в течение 24 час. смесью ацетон (I)-0,1 н. HCl (2 : 1). Для получения четких пятен хроматографируют в присутствии ацетилацетона (II), образующего с Pb внутрикомплексные соединения. Проявителем служит смесь I-*изо*-C_4H_9OH-HCl (1 : 1)-II (30 : 40 : 2 : 1). Значения *Rf* : для Zn 0,95; Fe 0,79; Cu 0,50; Pb 0,25. 100 *мл* анализируемой воды выпаривают и остаток растворяют в 0,5 *мл* HCl (1 : 1). На полоски бумаги наносят 0,01—0,03 *мл* р-ра на линии длиной 5 *мм* и хроматографируют (2—3 часа) до перемещения фронта проявителя на ~ 30 *см*. Пятно Pb обнаруживают на высушенной контрольной полоске опрыскиванием 10%-ным р-ром NH_4OH и р-ром дитизона (III) (0,02 *г* III в 100 *мл* $CHCl_3$). Участок бумаги, отвечающий пятну Pb на контрольной полоске, вырезают из хроматограммы, встряхивают с 5 *мл* буферного р-ра pH 9,4 (50 *мл* 0,1 *M* р-ра H_3BO_3 в 0,1 н. KCl и 32 *мл* 0,1 н. NaOH разбавляют до 100 *мл*), 1 *мл* р-ра III (0,02%-ный р-р разбавляют $CHCl_3$ в отношении 1 : 10) и 10 *мл* $CHCl_3$. Возникшую окраску сравнивают с окраской эталона ($Pb(NO_3)_2$). Н. Т.

22708. Метод окисления перманганатом в щелочной среде с использованием одновалентного таллия для обратного титрования. I. Определение свинца, селена, теллура и хрома. **Исса, Исса** (Oxidations with alkaline permanganate using monovalent thallium for the back titration. I. Estimation of lead, selenium, tellurium and chromium. **Issa I. M., Issa R. M.**), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 323—327 (англ.; рез. нем., франц.)

После окисления исследуемого в-ва избыток $KMnO_4$ оттитровывают р-ром Tl^+, который восстанавливает в щел. среде MnO_4^- до MnO_4^{2-}; последний может переходить затем в MnO_2. В присутствии Ba^{2+} восстановление задерживается на первой стадии. Хорошие результаты в случае потенциометрич. определения конечной точки получены при конц-ии р-ра по NaOH 1,0—1,5 н. и медленном добавлении р-ра Tl^+. В присутствии теллуровой к-ты восстановление $KMnO_4$ при помощи Tl^+ количественно протекает до Mn (4+), но равновесие устанавливается медленнее, чем в присут-

ствии Ba^{2+}. Разработаны методы определения Pb 2)+), Se(4+), Te(4+), Cr(3+) на основе оттитровывания избытка $KMnO_4$ р-ром Tl^+ как в присутствии Ba^{2+}, так и в присутствии теллуровой к-ты. В. Т.

22709. **Спектрографическое определение германия в каменном угле. Садецкий-Кардош ш, Бенкё** (Kőszén germániumtartalmának spektrográfiai meghatározása. Szádeczky-Kardoss Géza, Benkö István), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 8, 225—234 (венг.; рез. нем.)

Для определения 0,01—0,001% Ge в золе угля предложен новый спектрографич. метод, не требующий предварительного обогащения и пригодный для анализа золы любого состава при употреблении одной и той же калибровочной кривой, построенной на основании опытов с эталонами. Для анализа применима зола, полученная при озолении угля в присутствии большого кол-ва воздуха при 400°, так как при озолении потерь Ge не происходит. Условия определения: дуга постоянного тока 15 *а*, пробу вводят в углубление анода, диаметр угольных электродов 5 *мм*, диаметр углубления 4 *мм*, глубина углубления 3 *мм*, ширина щели 0,025 *мм*, экспозиция 9 сек. Соотношение интенсивностей линий Ge — Sn при добавлении GeO_2, GeS_2 или Mg_2GeO_4 к различным пробам золы или смесям окисей воспроизводимо с погрешностью $\leqslant$ 6%. Для расчета пользуются калибровочной кривой, построенной по соотношению интенсивностей пары линий Ge 3039 — Sn 3032; при определении $\geqslant$ 0,004% Ge поправки на излучение фона не вводят, при определении 0,0004—0,004% Ge пользуются линией Ge 3039 (вводят поправку на интенсивность линии Fe 3039,3 и на излучение фона). Поправку на интенсивность линии Fe 3039,3 вычисляют на основе интенсивности линии Fe 3014. Средняя относительная погрешность при >0,001% Ge составляет ± 3,0%, максим. систематич. погрешность 6%. Т. Л.

22710. **Определение тория и редкоземельных элементов в минералах и рудах, содержащих элементы группы церия. Каррон, Скиннер, Стевенс** (Determination of thorium and of rare earth elements in cerium earth minerals and ores. Carron M. K., Skinner D. L., Stevens R. E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1058—1061 (англ.)

Метод применим к образцам, в которых преобладает группа Ce. Оксалатный метод определения Th и редкоземельных элементов (РЗЭ) видоизменен за счет применения р-ра $H_2C_2O_4$ в CH_3OH вместо кристаллич. метилоксалата. Ca употребляют в качестве носителя, а также для определения полноты выделения РЗЭ (осаждение CaC_2O_4 через 2 мин. после последнего прибавления Ca^{2+} указывает на полноту осаждения РЗЭ). Ca отделяют осаждением Th и РЗЭ при добавлении NH_4OH до pH>10 (синий цвет универсального индикатора). Для отделения от РЗЭ Th последний осаждают себациновой к-той при pH ~ 2,5. Себацинаты РЗЭ осаждают в фильтрате при помощи NH_4OH при pH 9. Максим. погрешность определения ThO_2 и окисей РЗЭ составляет ±0,6 *мг*, максим. погрешность определения ThO_2 ± ± 0,5 *мг*. И. Н.

22711. **Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ на торий. Адлер, Аксельрод** (Determination of thorium by fluorescent X-ray spectrometry. Adler Isidore, Axelrod J. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 1002—1003 (англ.)

Содержание Th в рудах определялось флуоресцентным рентгеноспектральным методом с помощью двухканального спектрометра с кристаллом кварца. Интенсивность лучей регистрировалась счетчиками. Рентгеновская трубка работала при напряжении 45—50 *кв* и токе 45—50 *ма*. Продолжительность одного анализа ~ 1 часа. Смесь 0,900 *г* предварительно измельченной руды, 0,100 *г* TlCl (внутренний стандарт), 0,67 *г* алюминиевого порошка и 0,33 *г* карборунда перемешивалась в эфире, размельчалась в механич. ступке и прессовалась под давл. 1400 *кГ/см²* в таблетки диам. 25 *мм*, толщиной 1,6 *мм*. При таком методе приготовления образцов относительное расхождение результатов определения Th для пар одинаковых образцов не превосходило 2%. При > 0,7% Th средняя относительная ошибка была равна 4,7%, наибольшая относит. ошибка 9,5%. Чувствительность 0,2% Th. А. Ш.

22712. **Дифеновая кислота как аналитический реагент. Часть I. Определение тория весовым методом. Банерджи** (Diphenic acid as an analytical reagent. Part I: Determination of thorium by direct weighing method. Banerjee Gurupada), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 6, 404—409 (англ.)

Раствор, содержащий 7—110 *мг* ThO_2, нейтрализуют по конго красному (осаждение ведут при pH 4,5—8,6), разбавляют до 45 *мл*, нагревают до кипения и добавляют небольшой избыток горячего 0,1 *M* р-ра дифеновой к-ты (2,2'-дифенилкарбоновой к-ты) (**I**), 10 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COONH_4 (облегчающего коагуляцию осадка) и через 5 мин. фильтруют р-р через фильтровальный тигель № 4, промывая осадок 0,01 *M* р-ром **I** и 3—4 порциями горячей воды и спиртом. Осадок сушат при 110—115° до постоянного веса (1—2 час.) и взвешивают в форме $Th(C_{14}H_8O_4)_2$ (32,59% Th). Присутствие Ca, Sr, Ba, Ti, Cr, Al, Ce^{3+}, Cu, Ni, Co, Pb, Sn и Mg не мешает осаждению. Zr, Fe^{3+}, Hg^+ и тому подобные металлы должны отсутствовать. Б. З.

22713. **Спектрофотометрическое определение титана, ванадия и ниобия в форме роданидов. Кроутамел, Йельте, Джонсон** (Thiocyanate spectrophotometric analysis of titanium., vanadium, and niobium. Crouthamel C. E., Hjelte B. E., Johnson C. E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 507—513 (англ.)

Рассмотрена возможность спектрофотометрического определения элементов IV и V подгрупп Ti, V, Nb, Ta, Zr, Hf в водно-ацетоновых средах в форме роданидов. Установлено, что только Ti(4+), V(3+) и Nb (5+) достаточно интенсивно поглощают в этих условиях и что на поглощение влияют следующие факторы: кислотность р-ров, соотношение органич. и неорганич. фаз, конц-ия роданида и т-ра. Скорость развития окраски зависит от продолжительности выдержки и условий приготовления р-ров. Р-ры роданидного комплекса титана, содержащие $5{,}85 \cdot 10^{-6}$—$2{,}90 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* Ti(4+) в 10 *M* р-ре H_2SO_4, 2,4 *M* NH_4SCN и 80% (объемных) ацетона, имеют максимум поглощения при 417 *мμ*. Молярный коэфф. поглощения равен 78000±800. Водно-ацетоновые р-ры Ti подчиняются закону Бера. Для $1{,}87 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* Ti(4+) при изменении т-ры от 5 до 30° объем увеличивается на 3%, а поглощение уменьшается на 30%. Р-ры роданидного комплекса V(3+), содержащие $1{,}13 \cdot 10^{-4}$—$5{,}31 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* V (3+) в 10 *M* р-ре HCl, 1,8 *M* NH_4SCN, $SnCl_2$ (~3%) и 60% (объемных) ацетона имеют максимум поглощения при 396 *мμ*. Молярный коэфф. поглощения равен 11750. Роданидный комплекс устойчив 15 час. Р-ры роданидного комплекса Nb (5+), содержащие $1{,}34 \cdot 10^{-5}$—$5{,}38 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* Nb в 1,0 *M* р-ре HCl или 1,1 *M* р-ре H_2SO_4 1,8 *M* NH_4SCN 60% (объемных) ацетона и 15 капель 10%-ного р-ра $SnCl_2$ имеют максимум поглощения при 383 *мμ*. Молярный коэфф. поглощения равен 38000± ±400. Для отделения Nb от сопутствующих элементов рекомендуется экстракция фторида ниобия метилэтилкетоном, с последующим удалением F^-. Исследовано влияние конц-ий HCl и H_2SO_4 на величину поглощения, а также скорость развития окраски роданидного комплекса Nb в р-ре винной к-ты. Максимальная ин-

тенсивность окраски достигается через 25—27 мин. Исследовано влияние конц-ий некоторых солей и к-т на величину поглощения роданидного комплекса Nb в водно-ацетоновых и водно-метаноловых средах. Н. Б.

22714. Выделение четырехвалентного германия методом хроматографии на бумаге. Оценка хроматограммы. Надь, Пойик (A germánium (IV) papírkromatográfiás elválasztása. Nagy Zoltán, Polyik Édit), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 8, 248—249 (венг.; рез. нем.)

В связи с тем что Ge (4+) экстрагируется CCl_4 и сходными р-рителями из солянокислых р-ров, в качестве р-рителя для хроматографич. выделения Ge предложена смесь, состоящая из 17 *мл* $CHCl_3$, 7 *мл* C_2H_5OH и 1 *мл* конц. HCl. Открываемый минимум 0,1 γ Ge. Хроматограмма применима для ориентировочной колич. оценки содержания Ge. Т. Л.

22715. Фотометрический метод определения висмута в свинце. Нильш, Бёльц (Photometrische Bestimmungsmethode für Wismut in Blei. Nielsch W., Böltz G.), Metall, 1955, **9**, № 19—20, 856—860 (нем.)

Навеску 0,1—10 *г* стружки сплава (при содержании Bi соответственно 2,5—0,0005%) растворяют в 50 *мл* HNO_3 (1 : 4) в кварцевой пробирке центрифуги. При навесках 5—10 *г* добавляют по каплям HNO_3 (1 : 1) до полного растворения. Р-р разбавляют до 30 *мл*, добавляют к горячему р-ру NH_4OH (1 : 1) до сильного помутнения, а затем 2 *мл* 2 н. HNO_3; разбавляют до 40 *мл*, нагревают, добавляют по каплям 2 *мл* 1%-ного р-ра тионалида, нагревают 5 мин. при 80° и охлаждают. Осадок центрифугируют, 3 раза промывают холодной водой и растворяют в 20 *мл* конц. H_3PO_4. Р-р нагревают до почернения, добавляют 5—7 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, нагревают до разложения избытка H_2O_2, охлаждают и переводят в мерную колбу. Добавляют 10 *г* тиомочевины (I), нагревают р-р до 45—50° для растворения **I**, охлаждают до 20±0,5°, разбавляют до 100 *мл* (при содержании в сплаве <0,1% Bi добавляют 5 *г* **I** и разбавляют до 50 *мл*) и фотометрируют в закрытой 1- или 5-*см* (при < 0,1% Bi) кювете при 460—470 *мμ* (светофильтр S47E). Поглощение р-ра зависит от т-ры, что требует постоянства т-ры ± 0,5° при всех определениях. Закон Бера выполняется при 1—25 γ/*мл* Bi. Осаждаемые тионалидом и переходящие в р-р Cu, Sn, As и Sb не мешают. Б. З.

22716. Полярографическое определение висмута в присутствии значительных количеств свинца. Теньковцев В. В. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 138—141

0,5—20 *мг* Bi определяют на фоне 1 *М* CH_3COONH_4 при pH 5,0—6,0 в присутствии Pb (до 0,7 *моль/л*) и Cu (до 0,01 *моль/л*). В. С.

22717. Спектрофотометрическое определение вольфрама. Д'Аморе (Determinazione spettrofotometrica del tungsteno. D'Amore Giovanni), Ann. chimica, 1955, **45**, № 9—10, 759—766 (итал.)

Для определения W на 100 *мл* анализируемого р-ра берут 30 *мл* р-ра, содержащего 200 *г* $K_4Fe(CN)_6 3H_2O$ в 1 *л* воды и 20 *мл* р-ра 75 *г* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 1 *л*, и через 1 час фотоколориметрируют, пользуясь спектрофотометром Бекмана, модель DU, при 4800 А. Оптимальная величина pH ∼ 2,5. Конц-ия W⩾10γ/*мл*, погрешность ± 1,5%. Определению препятствуют все ионы, образующие осадки с вольфраматами или применяемыми реактивами. Б. А.

22718. Выделение 6-валентного урана методом хроматографирования на бумаге. Алмаши, Виг-вари (Az urán (VI) papírkromatográfiás elválasztása. Almássy Gyula, Vigvári Mihály), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 4, 109—111 (венг.; рез. нем.)

На основе результатов, полученных при изменении конц-ии к-ты в смеси, используемой в качестве проявителя, выявлены оптимальные условия хроматографич. выделения U(6+). Наилучшие результаты получены со смесью, состоящей из 70 *мл* эфира, 23 *мл* спирта, 7 *мл* конц. HNO_3. Ионы других металлов не мешают. Открываемый минимум соответствует 1 γ U. Хроматограмма может быть использована для полуколич. определения U (6+). Предел чувствительности соответствует 5 γ U в 0,1 *мл* р-ра. Т. Л.

22719. Колориметрическое определение урана с роданидом аммония и применение этого метода для определения урана в минералах, в частности в монацитных концентратах. Тиллу, Бхатнагар, Муртхи (Colorimetric estimation of uranium with ammonium thiocyanate and its application to determination of uranium in minerals particularly monazite concentrates. Tillu Mahadeo M., Bhatnagar D. V., Murthy T. K. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 1, 28—35 (англ.)

Метод основан на замере оптич. плотности (ОП) желтого р-ра $UO_2(SCN)_2$, образующегося в среде минер. к-ты при взаимодействии UO_2^{2+} и NH_4SCN (Currah J. E., Beamish F. E., Analyt. Chem., 1947, **19**, 609). Установлено, что для р-ров, содержащих на 25 *мл* 0,2 *мг* U и 5 *мл* 50%-ного NH_4SCN, интенсивность окраски возрастает с увеличением кислотности до 2 н. по HCl или HNO_3. При большей кислотности возможно разложение роданида. С увеличением конц-ии H_2SO_4 интенсивность окраски снижается. Присутствие ⩽1000 *мг* лимонной к-ты, ⩽500 *мг* NaCl, $NaNO_3$ или винной к-ты, ⩽ 200 *мг* щавелевой к-ты и ⩽ 50 *мг* NaF не мешает. Mo, V и W должны отсутствовать. Редкоземельные элементы (РЗЭ) слегка уменьшают пропускание; Al, Cu, Mg, ⩽ 125 *мг* ThO_2, ⩽ 4 *мг* Fe, ⩽ 125 *мг* P_2O_5 не мешают). Ti дает окраску, аналогичную окраске U. Определение U в виде $UO_2(SCN)_2$ в минералах (Harvey C. O., Bulletin of the Geological Survey of Great Britain, 1951, № 3, 50), требует перевода сульфатов в нитраты и эфирной экстракции $UO_2(NO_3)_2$, что является сложной процедурой. Применительно к монацитам Индии, не содержащим Mo, W и V и содержащим допустимые кол-ва других элементов, кроме Ti, разработан метод непосредственного определения U в р-рах после разложения руды конц. H_2SO_4. При этом в осадке остаются SiO_2, Pb и Zr. Предварительно готовят контрольный р-р, трехкратно осаждая из р-ра Th и РЗЭ в форме оксалатов, очищают осадок от U и прокаливают его, переводя в окислы. 6,9 *г* окислов растворяют в 30 *мл* H_2SO_4, упаривают до паров SO_3, восстанавливают Ce (4+), добавляют 2,7 *г* P_2O_5 (в форме сиропообразной H_3PO_4) и разбавляют до 500 *мл* (5 *мл* р-ра соответствует 0,1 *г* монацита). Калибровочные кривые строят, добавляя к 5 *мл* контрольного р-ра 0,5—8 *мл* р-ра UO_2SO_4 (0,1 *мг/мл* U_3O_8), 1 *мл* р-ра $SnCl_2$ (50 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 50 *мл* конц. HCl, разбавляют до 250 *мл* и фильтруют), 10 *мл* 50%-ного р-ра NH_4SCN разбавляют до 25 *мл* добавкой 2 н. H_2SO_4 и фотометрируют при 365 *мм*. Аналогично строят калибровочные кривые для Ti по р-ру $Ti_2(SO_4)_3$ в 2 н. H_2SO_4 (0,1 *мг/мл* TiO_2). Навеску монацита 5 *г* обрабатывают при 250° 15 *мл* конц. H_2SO_4, добавляют после охлаждения ∼ 200 *мл* ледяной воды, разбавляют до 250 *мл* и отфильтровывают осадок. К 5 *мл* фильтрата (соответствуют 0,1 *г* монацита) добавляют 9 *мл* 2 н. H_2SO_4, 1 *мл* р-ра $SnCl_2$, через 5 мин. 10 *мл* р-ра NH_4SCN и фотометрируют при 365 *мμ*. Из полученной ОП (U + Ti) вычитают ОП для Ti, найденную определением Ti в 50 *мл* фильтрата перекисным методом.

Установлено, что ОП 0,1 *мг* TiO_2 равна ОП 0,04 *мг* U_3O_8. Б. З.

22720. Объемное определение урана. Часть II. Применение ванадата натрия. Пандуранга-Рао, Мурти, Гопала-Рао (Volumetric estimation of uranium — Part II With sodium vanadate as reagent. Panduranga Rao V., Murty B. V. S. R., Gopala Rao G.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 3, 161—173 (англ.)

U(4+) взаимодействует с окисленной формой дифенилбензидина (I) или N-фенилантраниловой к-той (II) медленно, но в присутствии VO_3^- р-ция идет быстро. Предложен метод прямого титрования солей U(4+) в присутствии I при 25—30° с добавлением смеси $H_2C_2O_4$ и H_3PO_4 для устранения замедляющего влияния уранила и ванадата на р-цию окисления индикатора р-ром VO_3^-. К 10—25 *мл* ~ 0,05 н. р-ра U(4+) прибавляют 10 *мл* 10 н. H_2SO_4, 2 *мл* 1 *M* $H_2C_2O_4$ и 5 *мл* сиропообразной H_3PO_4 и 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра I. Смесь разбавляют до 100 *мл* и титруют при перемешивании раствором ванадата натрия (~0,05 н.). $H_2C_2O_4$ не мешает определению, погрешность ~ 0,05%. Предложен метод прямого титрования солей U(4+) ванадатом с индикатором II при 25—30° при кислотности р-ра ⩾ 5 н.: к 10—25 *мл* приблизительно 0,05 н. р-ра U(4+) прибавляют 50 *мл* 10 н. H_2SO_4, 1—2 капли 0,1%-ного р-ра II, разбавляют до 100 *мл* и титруют при перемешивании 0,05 н. р-ром ванадата. В конечной точке титрования окраска р-ра изменяется в розовато-фиолетовую. Погрешность ~0,05%. Предложен метод определения U(4+) при кислотности р-ра 4 н. по H_2SO_4 с индикатором II в присутствии $H_2C_2O_4$: к 10—25 *мл* 0,05 н. р-ра U(4+) прибавляют 40 *мл* 10 н. H_2SO_4, 2 *мл* 1 *M* $H_2C_2O_4$ и 1—2 капли 0,1%-ного р-ра II, разбавляют до 100 *мл* и при перемешивании титруют ванадатом. В конечной точке окраска р-ра изменяется в розовую. Погрешность ⩽ 0,12%. Часть I см. РЖХим, 1956, 13218. А. З.

22721. Объемное определение марганца при помощи ферроцианида калия. Шайо (Mangán térfogatos meghatározása káliumferrocianiddal. Sajó István), Magyar. kém. folyóirat, 1955, **61**, № 7, 196—198 (венг.; рез. нем.)

Объемное определение Mn осуществляют следующим образом: pH р-ра устанавливают на уровне 3 и титруют р-ром $K_4Fe(CN)_6$. В присутствии Fe, Al и т. д. для маскировки этих элементов прибавляют р-р комплексона III (I). Индикатором при титровании служит 3,3′-диметилнафтидин. Fe, Al и Mn могут быть определены в одном и том же р-ре. pH р-ра устанавливают на уровне 3, добавляют сульфосалициловую к-ту в качестве индикатора и титруют Fe^{3+} р-ром I. Затем к р-ру прибавляют определенное кол-во р-ра I, необходимое для связывания в комплекс всего присутствующего Al^{3+} плюс избыток в несколько *мл*. После этого определяют Mn титрованием р-ром $K_4Fe(CN)_6$ в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ и индикатора 3,3′-диметилнафтидина. Осадок отделяют центрифугированием, pH р-ра устанавливают на уровне 5 и избыток I оттитровывают р-ром $Zn(CH_3COO)_2$. Т. Л.

22722. Пространственное затруднение в реакциях аналитической химии. Часть III. 1,2′-пиридилизохинолин и реакция с двухвалентным железом. Эрвинг, Хамптон (Steric hindrance in analytical chemistry. Part III. 1-2′-pyridylisoquinoline and the ferroin reaction. Irving H., Hampton A.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 430—432 (англ.)

1,2′-пиридилизохинолин (I) получают из 3,4-дигидро-1,2′-пиридилизохинолина (II). Для получения II кипятят 30 мин. 6,75 *г* метилпиколината с 9 *мл* 2-фенилэтиламина (III) до отгонки 1 *мл* CH_3OH, нагревают 12 час., удаляют избыток III (80—100°/4 *мм*). Из охлажд. масляной фракции (156—158°/4 *мм*) выделяют 2-фенил-N-пиколиноилэтиламин (IV). т пл. 36°, перекристаллизацией из петр. эфира (40—50°). Растворяют 7—8 *г* IV в 80 *мл* C_6H_6 (свободного от тиофена), прибавляют 9 *г* PCl_5 (нагревают 1 час) и 9 *г* $AlCl_3$ (нагревают 3 часа), удаляют C_6H_6, темный остаток разлагают водой, смесь встряхивают с 50 *мл* $CHCl_3$, экстракт обрабатывают 1 н. HCl (3 × 20 *мл*) и затем эфиром (2 × 30 *мл*). Эфирный слой отделяют, водн. слой концентрируют до ~ 100 *мл*, добавляют 50 *мл* конц. HCl, нагревают 17 час. и обрабатывают животным углем. После добавления NaOH из фильтрата экстрагируют эфиром масляную фракцию, эфирный слой сушат K_2CO_3, эфир удаляют, из остатка извлекают бледножелтую масляную фракцию II (142—143°/4 *мм*) и желтые иглы монопикрата (т. пл. 149°, из C_2H_5OH). Нагревают 2 часа (240—245°) 29 *мг* II и 30 *мг* Pd-черни, смывают $(CH_3)_2CO$ жидкий конденсат, удаляют $(CH_3)_2CO$, жидкость нагревают 1,5 часа (265—270°), перегоняют (130—135°/0,2 *мм*), масляную фракцию охлаждают, перекристаллизовывают (смесь эфир-петр. эфир, 60—75°) и получают белые иглы I (т. пл. 72°). С Fe^{2+} I образует окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение ($\lambda_{макс}$ 585 *мμ*; $\varepsilon_{макс}$ 11 500; $\lambda_{мин}$ 430*мμ*; $\varepsilon_{мин}$ 1100). 1,1′-диизохинолил указанной р-ции с Fe^{2+} не дает вследствие пространственных препятствий. Р-ция Fe^{2+} с I более чувствительна, чем р-ция Fe^{2+} с 2,2′-дипиридилом ($\varepsilon_{макс}$ 8650). II образует с Fe^{2+} более интенсивно окрашенный комплекс ($\lambda_{макс}$ 586 *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ 15 600); I образует также коричневый комплекс с Cu^+. Часть II см. РЖХим, 1955, 5756. Л. Ч.

22723. Аналитическое применение фотохимического действия света. Определение трехвалентного железа путем фотохимического восстановления в присутствии лимонной и миндальной кислот. Гопала-Рао, Аравамудан (Analytical applications of the photochemical action of light. I. Determination of ferric iron by photochemical reduction in the presence of citric and mandelic acids. Gopala Rao G., Aravamudan G.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 328—333 (англ.; рез. франц., нем.)

Новый метод определения Fe^{3+} основан на восстановлении Fe^{3+} лимонной или миндальной к-той при облучении солнечным светом. Для определения Fe^{3+} облучают солнечным светом измеренный объем р-ра $Fe_2(SO_4)_3$ в присутствии избытка лимонной или миндальной к-ты (продолжительность облучения от 30 мин. до 2 час. в зависимости от интенсивности света) в кварцевом сосуде (или стекло пирекс) и титруют Fe^{2+} р-ром $NaVO_3$ в присутствии H_2SO_4 и H_3PO_4 (внутренний индикатор — дифенилбензидин или дифениламинсульфонат). Фотовосстановление сильно тормозится H_2SO_4. При облучении светом W-лампы продолжительность облучения увеличивают для полного восстановления Fe^{3+}. А. З.

22724. К вопросу полярографического определения железа в растворах, содержащих свинец. Колтыпин С. Г. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 128—132

Ион Pb^{2+} вызывает значительное уменьшение диффузионного тока Fe^{3+}, восстанавливающегося при более положительном потенциале, чем Pb^{2+}. Последний наиболее сильно (на 8—30%) снижает величину диффузионного тока Fe^{3+} при низких конц-иях ($2\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-3}$ *моль/л* Fe) и менее заметно (на 4—8%) при более высоких конц-иях ($1\cdot10^{-3}$—$2\cdot10^{-3}$ *моль/л* Fe). Ошибки полярографич. определения Fe, вызываемые присутствием Pb^{2+}, могут быть устранены внесением в результаты анализа соответствующих поправок по экс-

периментально построенной кривой уменьшения диффузионного тока Fe^{3+} в присутствии Pb^{2+}. В. С.

22725. Пламенноспектрофотометрическое определение железа в силикатных материалах. Дин, Бергер (Flame spectrophotometric determination of iron in siliceous materials. Dean John A., Burger J. C., Jr), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1052—1055 (англ.)

Предложен пламенноспектрофотометрич. метод определения Fe в известняке, огнеупорных глинах и стеклах с помощью спектрофотометра Бекмана (модель DU) с приставкой для кислородно-ацетиленового пламени (модель 9220) и фотоумножителя. Для измерения интенсивности излучения Fe использована линия 386,0 *мμ*. В качестве внутреннего стандарта использован Co (линия 387,1 *мμ*). Оптимальный режим: положение регулятора чувствительности 5—6, положение селектора 0,1, входное сопротивление фотоумножителя 22 *Мом*, ширина щели 0,05 *мм*, давление C_2H_2 0,32 *кГ/см²*, давление O_2 0,63 *кГ/см²*. Оптимальная область конц-ий Fe 25—200 *мг/л*. Образец силикатного минерала или стекла, содержащий 0,9—7,1 *мг* Fe_2O_3, смачивают в Pt-тигле деминерализованной водой и добавляют 10 *мл* 48%-ного р-ра HF и 0,5 *мл* 36 н. H_2SO_4. Нагревают до паров SO_3, охлаждают, добавляют 5 *мл* HF и выпаривают досуха. Прокаливают до прекращения выделения SO_3, охлаждают, приливают 10 *мл* 6 н. HCl и нагревают до растворения. В присутствии нерастворимого остатка обработку повторяют. Затем к р-ру добавляют 5 *мл* стандартного р-ра Co (2 *мг/мл*) и разбавляют до 25 *мл* деминерализованной водой. Засасывают образец в цельнометаллич. форсунку и измеряют интенсивность излучения при 386,0, 386,5 и 387,1 *мμ*. Результат вычисляют по калибровочной кривой, снятой с помощью Co-стандарта по р-рам с известным содержанием Fe. Если присутствуют большие кол-ва щел. и щел.-зем. металлов (особенно Mg) и Al, необходимо предварительное отделение Fe в виде $Fe(OH)_3$. Среднеквадратичная погрешность ~3%. А. Г.

22726. Амперометрическое титрование железа α-нитрозо-β-нафтолом. Вильсон, Лавлейди (Amperometric titration of iron with 1-nitroso-2-naphthol. Wilson Ray F., Lovelady Hubert G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1231—1233 (англ.)

К аликвотной части р-ра $FeCl_3$ (в 100 *мл* конечного р-ра конц-ия Fe составляет 0,001 *M*) добавляют 5 *мл* 0,2%-ного р-ра желатины, 20 *мл* буферного р-ра 2 *M* $CH_3COOH — CH_3COONa$, 20 *мл* 95%-ного спирта и разбавляют до 100 *мл*. Отбирают 20 *мл* в Н-образную ячейку полярографа, пропускают через нее 15 мин. чистый N_2, предварительно пропущенный через контрольный р-р (содержащий все реагенты, кроме Fe и титрованного р-ра), вставляют в отверстие пробки ячейки микробюретку с 0,001 *M* р-ром α-нитрозо-β-нафтола (**I**) в 60%-ной CH_3COOH и титруют при —0,5 *в*, добавляя каждый раз ~0,05 *мл* р-ра **I**, пропуская N_2 1 мин. и включая ток через 3 мин. на 2 мин. Погрешность ± 0,28%. Эквивалентные Fe конц-ии Ca, Ni, Zn, Al, Ti и Cr не мешают определению. Pb вызывает увеличение расхода **I** на ~4%. При определении Fe в рудах рекомендуется извлекать Fe экстракцией, для чего кислый р-р упаривают до консистенции сиропа, доливают разб. HCl и экстрагируют 4 раза свежими порциями эфира. Из эфирного слоя Fe извлекают высаливанием водой. Б. З.

22727. Микроопределение трехвалентного железа при помощи активированной реакции. Алмаши, Каваи (Vas (III) kolorimetriás mikromeghatározása aktivált reakcióval. Almássy Gyula, Kávai Mária), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 8, 246—248 (венг.; рез. нем.)

Разработан новый колориметрич. метод определения Fe (3+) на основе активированной α,α'-дипиридилом р-ции между Fe(3+) и $C_6H_5NH_2$. Описанным методом определяют ⩾ 0,03 *γ/мл* Fe. Т. Л.

22728. Ускоренное фотоколориметрическое определение никеля в железных и полиметаллических рудах. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии, М., Металлургиздат, 1955, 151—153

Руду (0,2) *г* смачивают водой, приливают 10 *мл* царской водки, нагревают на песчаной бане и выпаривают досуха, приливают 3 *мл* конц. HCl и снова выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 3 *мл* HCl и 20 *мл* горячей воды, нагревают до растворения солей, переносят на фильтр, содержащий бумажную массу, и промывают 4—5 раз водой, собирая фильтрат в мерную колбу емк. 200 *мл*, разбавляют до метки, отбирают 10—25 *мл* в мерную колбу емк. 100 *мл* и приливают 10 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли в 5%-ном р-ре щелочи, 5 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$ и 10 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима в 5%-ном р-ре щелочи. Спустя 3—5 мин. разбавляют водой до метки. Фотометрирование производят с синим светофильтром (430 *мμ*) в кювете с толщиной слоя 50 *мм* (от 0,001 до 0,06 *мг*) или 10 *мм* (от 0,01 до 0,3 *мг* Ni). Нулевым р-ром служит пустая проба, проведенная через все стадии анализа. В присутствии более 0,1 *мг* Cu или Co в 100 *мл* необходимо ввести приблизительно такие же кол-ва (± 25%) этих элементов в нулевой р-р. В другой аликвотной части р-ра железной руды можно определить Co. В. С.

22729. Определение никеля и кобальта в марганцевых рудах. Сердюк Л. С. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 37—44

Отделяют Ni от Mn методом внутреннего электролиза, определяют его колориметрически с диметилглиоксимом в присутствии J_2 в щел. среде. Продолжительность определения — 2,5 часа. Co определяют колориметрически с нитрозо-R-солью. Продолжительность определения — 30 мин. В. С.

22730. Определение малых количеств никеля в медных рудах и концентратах, содержащих железо и кобальт. Либерман (The determination of small amounts of nickel in copper ores and concentrates containing iron and cobalt. Liberman A.). Analyst, 1955, **80**, № 953, 595—598 (англ.)

Метод определения малых кол-в Ni в р-рах с большим содержанием Fe и Co (Ni : Fe : Co = 1: 2000 : : 500) основан на выделении из р-ра Fe и Co при помощи анионита амберлита IRA-410 и фотоколориметрич. определении Ni в очищ. р-ре. Навеску руды 1 *г* или концентрата (—150 меш) смачивают 10 *мл* воды, добавляют 10 *мл* 8 н. HCl, кипятят ~10 мин., охлаждают и добавляют 20 *мл* смеси HNO_3 и HCl_4 (1 *л* HNO_3 + 500 *мл* 60%-ной $HClO_4$ разбавляют до 2 *л*) и нагревают до удаления $HClO_4$. Р-р охлаждают, добавляют 40 *мл* воды, 5 *мл* 8 н. HCl и кипятят до растворения осадка. Осаждают металлы группы II пропусканием струи H_2S, отфильтровывают осадок, промывают его 1%-ной HCl, насыщ. H_2S, и разбавляют фильтрат до 100 *мл*. 25 *мл* р-ра упаривают до ~5 *мл*, охлаждают, добавляют 5 *мл* 3%-ной H_2O_2 и упаривают до 1 *мл*. Добавляют 5 *мл* 8 н. HCl при перемешивании. Р-р содержит Ni в виде Ni^{2+}, а Fe и Co — в виде хлоридных комплексов. 30 *г* сухого амберлита (—35+65 меш) дважды обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH, промывают водой, обрабатывают 0,5 н. HCl и помещают в колонку (50-*мл* бюретку) с 0,5 н. HCl. Перед применением 0,5 н. к-ту вытесняют 8 н. HCl, промывая ею колонку 3—4 раза. Р-р пропускают через колонку со скоростью 2—3 *мл/мин*, промывают колонку 8 н. HCl и собирают 80 *мл*

вытекающего р-ра. Р-р упаривают до удаления HCl, охлаждают, добавляют 20 *мл* воды, кипятят и разбавляют до ~ 20 *мл*. К р-ру добавляют 2 *мл* 10%-ной лимонной к-ты, и по каплям воду, насыщ. Br_2, до желтого окрашивания + 2 капли, затем 5 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,88), 2 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима, разбавляют до 50 *мл* и через > 10 ⩽ 30 мин. фотометрируют в 1-*см* кювете при 455 *мμ*. Описанный способ проверен на сульфидных рудах с содержанием Cu 3—3,5%, Co 0,25%, Fe 2—3%, окисленных Cu-рудах и концентратах этих руд. Б. З.

22731. Объемное определение кобальта при помощи сегнетовой соли. Аршанский И. М., Альбота Л. О. (Об'ємне визначення кобальту за допомогою сегнетової солі. Аршанський І. М., Альбота Л. О.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 118—124 (укр.; рез. русс.)

При взаимодействии солей Co с тартратами щел. металлов выделяется свободная к-та, которая может быть оттитрована в кол-ве 1,1726 *г-экв* к-ты на 1 *г-атом* Co. Найдены условия, дающие возможность оттитровывать к-ту в окрашенных р-рах солей Co. Разработаны метод определения свободной к-ты в водн. р-рах солей Co и метод объемного определения Co. В. С.

22732. Природа и устранение влияния примесей при определении кобальта с нитрозо-R-солью. Шипмен, Фоти, Саймон (Nature and elimination of interferences in the determination of cobalt with nitroso-R-salt. Shipmen W. H., Foti S. C., Simon Wilbur), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1240—1245 (англ.)

Исследованы природа и способы устранения влияния примесей при фотоколориметрич. определении Co с нитрозо-R-солью (I). pH проб, содержащих 40 γ Co и добавки других катионов, доводили до 5,5 ацетатным буферным р-ром (0,66 *г* CH_3COONa на 25 *мл* р-ра) добавляли определенное кол-во р-ра I (5 *г/л*), нагревали до кипения, добавляли 1 *мл* конц. HNO_3, охлаждали, разбавляли до 25 *мл* и фотометрировали при 525 *мμ*. Для устранения влияния других катионов применяли 4 метода: 1) добавляли 33%-ный р-р KF до добавления I; 2) нагревали р-ры после добавления ацетатного буфера (до добавления I); 3) подкисляли р-ры HCl и нейтрализовали CH_3COONa после развития окраски или 4) добавляли избыток I. При обычной процедуре присутствие до 3000 γ: Pb^{2+}, Hg^{2+}; Sn^{4+}; Zn^{2+}; Ce^{3+}; Mn^{2+}; Mo (6+), UO_2^{2+} не мешает. Вызывает погрешность (в %) присутствие 3000 γ: Sb^{3+} 0,3, VO_2^+ 0,7, Bi^{3+} 1,2, Cd^{2+} 1,2. Мешает определению присутствие: 40 γ Cr (6+); 60 γ Fe^{3+}; 100 γ Ce^{4+}; 300—1000 γ Cu^{2+} (в зависимости от ее конц-ии); 400 γ Fe^{2+} или Cr^{3+}; 1000 γ Sn^{2+} или VO^{2+} (восстанавливают Co^{3+} при нагревании); 2400 γ Ni^{2+}. Добавление KF позволяет определять Co в присутствии 400 γ Fe^{2+} или Fe^{3+}, 1000 γ Ce^{4+}, Cr (6+) или Cu^{2+}; 3000 γ Cr^{3+}; 4000 γ Ni^{2+}. Подкисление HCl и нейтр-ция CH_3COONa или добавление избытка I позволяют вести определение в присутствии 400 γ Fe^{2+} нагревание после добавления ацетатного буфера — с 400 γ Fe^{3+}. В присутствии Fe^{3+} при добавлении I образуется смешанный комплекс Fe, Co и I, устойчивый в конц. к-тах и слабее поглощающий при 525 *мμ*, чем комплекс Co и I. Ce^{4+} и Cr (6+) влияют аналогично. Fe^{2+} образует с I комплекс, разрушающийся при добавлении HCl. Cr^{3+} окрашивает р-р, что требует маскирования его KF. Ni^{2+} образует с I неустойчивый бурый комплекс; KF осаждает Ni. Аналогичный комплекс образует Cu^{2+} с 1 молекулой I; в присутствии ацетатного буфера при pH 5,5 Cu образует комплексы с 1, 3 и 7 молекулами I. VO^{2+} и Sn^{2+} ведут себя как восстановители и должны быть окислены, например Br_2. VO^{2+} может быть маскирован KF. Б. З.

22733. Физико-химический анализ системы хлористый никель — рубеановодородная кислота — вода по данным светопоглощения. Тананаев И. В., Левитман Х. Я., Сб. науч. трудов Белорус. политехн. ин-та, 1954, № 44 (6), 418—431

Методом светопоглощения исследована р-ция между $NiCl_2$ и рубеановодородной к-той в водно-спиртовых р-рах в области аналитич. конц-ий никеля. Показано, что при этом образуется одно устойчивое соединение — рубеанат никеля с отношением компонентов 1 : 1. Светопоглощение золя рубеаната Ni подчиняется закону Бера. На основании полученных данных разработан нефелометрич. метод определения малых кол-в Ni(<1 *мг*). Ошибка не превышает 4%. К. К.

22734. Резорцилальдоксим как органический реактив. Мукхерджи (Resorcylaldoxime as an organic reagent. Mukherjee Ajit Kumar), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 334—339 (англ.; рез. нем. франц.)

Описано весовое определение Ni и Cu с помощью резорцилальдоксима. При определении Cu^{2+} исследуемый р-р разбавляют до 125 *мл*, приливают 20—25 *мл* 1%-ного р-ра реактива, добавляют щелочь или р-р CH_3COONa до pH 1,8—2,85, нагревают 0,5—1 час на водяной бане, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают холодной водой, высушивают при 100—105°, охлаждают и взвешивают (фактор пересчета на Cu 0,1729). При определении Cu^{2+} употребляют не менее чем 6—7-кратный избыток реактива (15—20 *мл* 1%-ного р-ра на 4 *мг* Cu). Не мешают Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+} при pH 1,8—2,4. Метод применим при определении Cu в латуни. Для определения Ni анализируемый р-р разбавляют до 125—135 *мл*, приливают 20—25 *мл* 1%-ного р-ра реактива (избыток не менее чем 6—7-кратный), доводят pH смеси до 5,30—6,15, выдерживают на водяной бане 15—20 мин., отфильтровывают осадок через стеклянный фильтр, промывают холодной водой, высушивают при 100—105° (фактор пересчета 0,1618). Не мешают Cd^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}. Для приготовления ~1%-ного р-ра реактива 1,25 *г* резорцилового альдегида растворяют в миним. кол-ве (~5 *мл*) C_2H_5OH, приливают р-р 0,75 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 5 *мл* воды, перемешивают, добавляют 5 *мл* абс. C_2H_5OH и разбавляют до 100 *мл*. Реактив взаимодействует с Mn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+} при pH, соответственно, 8,6; 6,5; >7,5; >8, но не взаимодействует с Cd^{2+}, Zn^{2+}. Изучена магнитная восприимчивость комплексов Cu^{2+} и Ni^{2+} с резорцилальдоксимом. А. З.

22735. Спектрофотометрическое определение рутения. Стонер (Spectrophotometric determination of ruthenium. Stoner Graham A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1186—1187 (англ.)

Спектрофотометрический метод определения 0,1—12 *мг* Ru основан при измерении светопоглощения $KRuO_4$ в щел. р-ре при 380 *мμ*. Определению мешает Os, который удаляют предварительной перегонкой в присутствии HNO_3. Описанный метод применен к определению Ru в минералах и сплавах и дал практически точные результаты. Н. М.

22736. Метод серийных определений трития в воде. Суэйн, Крейтер, Шеппард (Procedure for routine assay of tritium in water. Swain C. Gardner, Kreiter V. P., Sheppard William A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1157—1159 (англ.)

Разработан метод серийных определений H^3 в образцах воды (I), меченной H^3. Метод заключается в восстановлении 0,7—1 ммоля (13—18 *мг*) I при т-ре 400° в ампуле из боросиликатного стекла амальгамированным Mg с последующим переводом водорода, меченного H^3, в ионизационную камеру (ИК) для изме-

рения активности. ИК присоединяют к вибрационному электрометру и определяют активность обычным способом, измеряя скорость зарядки конденсатора или скорость падения напряжения на стандартном высокоомном сопротивлении (последний метод дает лучшие результаты при высоких уровнях активности). Для собирания ионов к ИК прикладывают напряжение 180 *в*. Для вычисления уд. активности измеренную активность делят на число миллимолей водорода, меченного H^3. Кол-во водорода вычисляют из веса образца (в миллимолях H_2), умножая его на долю объема, занимаемую ИК, в сравнении с объемом всей системы. Объемные определения числа миллимолей газообразного H_2 производят только для проверки выхода при восстановлении I. Поэтому определение давления газа в серийных анализах не производят. По окончании измерений использованную загрязненную H^3 ампулу выбрасывают, а ИК и вакуумную линию промывают сухим воздухом. Загрязнения системы H^3 при этом не наблюдается, что является достоинством метода. Погрешность определений при уд. активности $\sim 10^{-2}$ *мкюри* на 1 ммоль I $\leqslant 2\%$; при уд. активности порядка 10^{-3} *мкюри* на 1 ммоль I она несколько выше. Уд. скорость счета является линейной функцией конц-ии H^3 с погрешностью $\pm$ 1—2%. А. Г.

22737. Отделение следов бора путем экстракции фторобората тетрафениларсония. Курсье, Юре, Платцер (Séparation des traces de bore par extraction du fluoborate de tétraphénylarsonium. Coursier J., Huré J., Platzer R.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 379—386 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод основан на экстракции $As(C_6H_5)_4BF_4$ (I) хлороформом (II). I образуется при действии на фторобораты р-ром $As(C_6H_5)_4Cl$ (III) в II. Равновесие р-ции образования иона BF_4^- из 1 γ B в виде буры в 0,8 *M* по HF + NH_4F или 0,4 *M* по HF + NaF водн. р-ре устанавливается за 18 час. Теоретически вычисленное оптимальное значение pH образования BF_4^- составляет 3,2. Однако с понижением pH 0,16 и 0,8 *M* водн. р-ра HF + NaF до ~ 2 выход BF_4^- не уменьшается. При pH 3,2, постоянных и равных единице отношениях HF/NaF и HF/NH_4F предельный выход BF_4^- достигается при общей конц-ии фторида $\geqslant 0{,}8$ *M*. Равновесие между водн. р-ром 1 γ B с одинаковой и равной 0,4 *M* конц-ией HF и NaF и р-ром III в II при механич. перемешивании фаз достигается за 30 мин. Оптимальная конц-ия III—10^{-2}. *M*. Для извлечения и последующего определения 0,05—1 γ B, 5 *мл* р-ра с pH $< 3{,}2$ и общей конц-ией $F^- \geqslant 0{,}8$ *M* выдерживают 18 час., добавляют 5 *мл* 0,01 *M* р-ра III в II и после механич. перемешивания в течение 30 мин. смесь центрифугируют. Водн. фазу удаляют полиэтиленовой пипеткой и дважды промывают органич. слой водой. Р-р I в II переносят в Pt-чашечку, добавляют 15 капель р-ра NaOH и каплю 0,1%-ного спирт. р-ра фенолфталеина, выпаривают досуха и добавляют к остатку 1 *мл* 1 н. трихлоруксусной к-ты, чтобы перевести III в растворимый в спирте трихлорацетат тетрафениларсония. Через 10 мин. смесь растворяют в 1 *мл* 95%-ного спирта и добавляют 1 *мл* реактива на B — 0,125%-ного спирт. р-ра куркумина. Смесь выдерживают в термостате при 106$\pm$1° в течение 60$\pm$3 мин., добавляют недостающий до 25 *мл* объем спирта и спектрофотометрируют при 5400 А. Максим. абс. погрешность составляет 0,03—0,04 γ B. Н. П.

22738. Об определении калия в форме тетрафенилбората. Беркхаут, Йонген (Over de bepaling van kalium met tetrafenylboornatrium. Berkhout H. W., Jongen G. H.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 35, 607—608 (голл.)

К анализируемому р-ру, содержащему 0,4—4 *мг* K, прибавляют в указанной последовательности 20 *мг* NH_4Cl, воду до 10 *мл*, 2 *мл* 4%-ного р-ра комплексона III, 1 *мл* 25%-ного р-ра CH_2O, 1 каплю р-ра фенолфталеина, по каплям 10%-ный р-р NaOH до перехода окраски р-ра в красную и по каплям 2 *мл* 3%-ного р-ра $Na[B(C_6H_5)_4]$. Осадок отфильтровывают через слой гифло-суперцеля, сосуд, в котором вели осаждение, обмывают промывным р-ром (100 *мл* воды подкисляют CH_3COOH и прибавляют 2 *мл* 3%-ного р-ра $Na[B(C_6H_5)_4]$, а затем подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH по фенолфталеину) и промывают осадок холодной и горячей водой. Затем осадок подсушивают при отсасывании, переносят при помощи 5 *мл* ацетона в стакан, обмывают тигель для фильтрования 5 *мл* ацетона, прибавляют 10 *мл* воды, 0,1 *мл* 0,5%-ного р-ра K_2CrO_4 в 50%-ном ацетоне и титруют 0,01 н. р-ром $AgNO_3$ в 50%-ном ацетоне до неисчезающей розовой окраски р-ра. 1 *мл* 0,01 н. $AgNO_3$ эквивалентен 0,471 *мг* K_2O. Для определения K в органич. природных материалах навеску 5 *г* перемешивают в течение 30 мин. с 150 *мл* воды, смесь разбавляют до 250 *мл*, центрифугируют и фильтруют. Аликвотную порцию фильтрата 10 *мл* анализируют, как описано выше. Т. Л.

22739. Метод прямого титрования борной кислоты в никелевых и других электролитах с применением флуоресцентного индикатора. Май Л. А. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 211—213

Электролит (20—25 *мл*), содержащий до 150 *мг* H_3BO_3, до 0,5 н. Ni, Co, до 0,5 н. Cd и Mn, до 0,05 н. Mg, разбавляют в 5 раз, слегка подкисляют серной к-той, кипятят 3 мин. для удаления CO_2, охлаждают, добавляют 6 капель индикатора (0,06% метилового красного и 0,06% флуоресцеина в спирте) и при помощи 0,1 н. щелочи доводят pH до 5,8—6,2, затем добавляют 50 *мл* р-ра инвертного сахара и титруют окрашенный в красный цвет р-р при взбалтывании 0,1 н. щелочью до появления яркозеленой флуоресценции. Титрование заканчивают, когда при добавлении инвертного сахара интенсивность флуоресценции не меняется. Перед титрованием рекомендуется охлаждать р-р льдом или холодной водой. Титрование необходимо производить на черном фоне и при боковом освещении. Ошибка в среднем меньше $\pm$ 1%. Не мешают Fe и Cu в кол-вах, допускаемых в никелевых электролитах. Pb осаждают в виде $PbSO_4$, осадок не мешает титрованию. Не мешают аммонийные соли, формальдегид, нафталиндисульфокислоты, некал БХ, лимонная к-та и фториды. Свободную H_3BO_3 можно оттитровать в присутствии тетрафторборатов и гексафторсиликатов. Мешают SCN^-, Al, Cr, большие кол-ва Mg и Zn. В. С.

22740. Новый прибор для быстрого определения углерода. Шайо (Egy új gyors szénmeghatározó készülék. Sajó István), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 1, 9—13 (венг.; рез. нем.)

Описанный прибор применим для быстрого определения C в сталях, шлаках и других материалах. Точность определения не ниже, чем при употреблении других приборов. Конструктивными особенностями нового прибора являются двойная бюретка и поглотительный сосуд. После сожжения навески во внешний кожух бюретки засасывается постоянный объем газа, который проходит через поглотительный сосуд с р-ром KOH и поступает под давлением во внутреннюю бюретку. В этой бюретке измеряют объем газа, освобожденного от CO_2. Т. Л.

22741. Определение окиси углерода при помощи сульфата меди и суспензии β-нафтола. Ренс (De bepaling von koolmonoxyde met cuprosulfaat-β-naphtholsuspensies. Reens H.), Het gas, 1954, **74**, № 5, 98—99 (голл.; рез. англ.)

Описано приготовление и применение реактива, состоящего из Cu_2SO_4 и β-нафтола (20 *г* Cu_2O, 25 *г* β-нафтола и 25 *мл* воды растирают в ступке, прибавляют небольшими порциями 200 *мл* конц. H_2SO_4, фильтруют через стеклянный фильтр, хранят в закрытой склянке), для определения CO в горючих газах. При проверке пригодности метода остаточную CO в газовых смесях обнаруживали при помощи трубки Минчина. Метод дает точные результаты. По сравнению с р-ром Cu_2Cl_2 описанный реактив обладает тем преимуществом, что при его употреблении не требуется введения поправки на парц. давление CO. Т. Л.

22742. **Проверка двух методов определения процентного содержания малых количеств окиси углерода в воздухе. Ренс** (De beproeving van twee methoden ter bepaling van kleine koolmonoxyde-percentages in lucht. Reens H.), Het gas, 1954, **74**, № 3, 49—52 (голл.; рез. англ.)

При проверке двух методов определения CO в воздухе (основанных на употреблении соединений Pd) с помощью прибора для сожжения Минчина и индикатора на CO «электрофакт» установлено, что оба прибора удовлетворяют практич. требованиям на высокую чувствительность. Индикатор электрофакт более компактен и легок по весу, но результаты, полученные при его употреблении, несколько менее точны, чем результаты, получаемые при использовании трубки Минчина. Избыток H_2 вызывает переход окраски реактива Минчина в черный; цвет реактива в индикаторе электрофакт при избытке H_2 не изменяется, вследствие чего последний прибор является более специфичным. Т. Л.

22743. **Объемное определение аммиака при помощи 0,1 н. раствора бромата калия. Кёсеги, Шалго** (Térfogatos ammónia-meghatározás 0,1 n káliumbromátoldattal. Köszegi Dénes, Salgó Èva), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 10, 301—306 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad sci. hung., 1955, **7**, № 3-4, 333—342 (нем., рез. русс., англ.)

Изучены условия, необходимые для колич. течения р-ции $2NH_3 + 3KBrO = 3KBr + 3H_2O + N_2$ и для определения NH_3 и солей NH_4^+. Титрованный 0,1 н. р-р $KBrO_3$ употребляют в избытке; после превращения $KBrO_3$ в KBrO к р-ру добавляют анализируемое аммониевое соединение. Через 20 мин. смесь подкисляют и добавляют KJ; при р-ции между избытком KBrO и KJ выделяется J_2 в эквивалентном кол-ве. J_2 оттитровывают 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ эквивалентен 0,5677 *мг* NH_3. Описанный метод прост, быстр (продолжительность ~ 30 мин.) и пригоден для серийных определений. Погрешность метода от —0,09 до +0,04%. Определяемый минимум при употреблении 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 0,014 *мг* NH_3. Метод применим для определений в полумикромасштабе. См. также РЖХим. 1955. 26480 Т. Л.

22744. **Фотометрическое определение нитрита при помощи риванола. Свах, Зыка** (Photometrische Bestimmung von Nitrit mit Rivanol. Svach Miloš, Zýka Jaroslav), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 1, 1—2 (нем.)

Исследованы условия колориметрич. определения NO_2^- при помощи риванола и установлено, что данная р-ция характеризуется хорошей селективностью. К испытуемому р-ру (1 *мл* р-ра содержит 10 γ $NaNO_2$) прибавляют 10 *мл* 0,5%-ного р-ра риванола, 15 *мл* 6 н. HCl, встряхивают и разбавляют до 50 *мл*. Фотометрирование можно вести немедленно (при 525 *м*μ). Окраска р-ра стабильна в течение ~ 50 мин. Т. Л.

22745. **Ускоренное определение P_2O_5 в соли «мажеф» методом ионного обмена. Дегтяренко Я. А.** В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 45—47

5—7 *г* соли «мажеф» (кислый фосфат Mn; содержит Fe, а также Zn и Cd) растворяют в 50—60 *мл* 20%-ной HCl при нагревании и р-р фильтруют в мерную колбу емк. 500 *мл*, осадок промывают горячей водой, подкисленной HCl, фильтрат в колбе доводят до метки водой, отбирают 50 *мл* р-ра в стакан, приливают 50—70 *мл* воды и перемешивают. Р-р фильтруют через колонку с катионитом СБС или эспатит 1 со скоростью 6—8 *мл/мин*. Когда мениск анализируемого р-ра опустится до поверхности катионита, в колонку вливают 30—35 *мл* воды и продолжают фильтрование с прежней скоростью. Затем колонку промывают еще 2 раза такими же порциями воды со скоростью 10—12 *мл/мин*. К полученному фильтрату добавляют 3—4 капли метилового оранжевого и нейтрализуют его 1 н., а затем 0,1 н. NaOH в присутствии свидетеля (р-р с pH 4,6, к которому добавлено 3—4 капли метилового оранжевого). После этого к р-ру добавляют 3—4 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. NaOH до появления розовой окраски при сравнивании со свидетелем с pH 9 и вычисляют содержание P_2O_5. В колонку загружают 15—20 *г* воздушно-сухого катионита. Высота столбика 12—15 *см*. Через такую колонку можно фильтровать 2—3 пробы исследуемого р-ра без регенерации катионита. Для регенерации пропускают 2 н. HCl со скоростью 4—5 *мл/мин*. В. С.

22746. **О колориметрическом определении соединений фосфора и мышьяка. Часть I. Соединения фосфора. Ди-Бакко** (Sulla determinazione colorimetrica dei composti di fosforo e arsenico. Nota I. Composti del fosforo. Di Bacco G.), Boll. chim. farmac., 1954, **93**, № 2, 43—47 (итал.)

Реакция на PO_4^{3-} (Bell, Doisy) при незначительном изменении состава реактивов применима для определения фосфорсодержащих соединений, в частности, $H_2PO_2^-$ в фармацевтических продуктах. К 10—12 *мл* р-ра, содержащего 2—3 *мг* P_2O_5, прибавляют 1 *мл* р-ра молибдата аммония (3 *г* растворяют в 100 *мл* воды и добавляют 1 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,87) и 1 *мл* р-ра гидрохинона (0,4 *г* растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 1 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,87). В присутствии P_2O_5 через 2 мин. появляется окрашивание, затем прибавляют 2 *мл* 20%-ного р-ра Na_2SO_3; в течение 10 мин. развивается отчетливо синее окрашивание. Для приготовления эталонного р-ра 1,917 *г* KH_2PO_4 растворяют в 100 *мл* воды; 20 *мл* полученного р-ра разбавляют до 100 *мл*. Для определения $H_2PO_2^-$ его количественно превращают в PO_4^{3-} р-цией с KOH. При анализе смеси PO_4^{3-} с $H_2PO_2^-$ определение производят до и после р-ции с KOH и по разности находят $H_2PO_2^-$. Н. Х.

22747. **О колориметрическом определении соединений фосфора и мышьяка. Часть II. Соединения мышьяка. Ди-Бакко** (Sulla determinazione colorimetrica dei composti di fosforo e arsenico. Nota II. Composti di arsenico. Di Bacco G., Boll. chim. farmac., 1954, **93**, № 3, 88—90 (итал.)

При качеств. определении As к 1 *мл* р-ра, содержащего 0,001 *г* As_2O_5, прибавляют воду до 10 *мл*, затем 0,8 *мл* р-ра $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (3 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют 1 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,87) (р-р *A*), 1 *мл* р-ра гидрохинона (0,4 *г* гидрохинона и 1 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,87) растворяют в 100 *мл* воды) (р-р *B*) и 1 *мл* водн. р-ра $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (5 *г* в 100 *мл*) (р-р *C*); через 10 мин. добавляют 8 *мл* водн. р-ра Na_2SO_3 (25 *г* в 100 *мл*) (р-р *D*). В присутствии As жидкость окрашивается в синий цвет. As (3+) предварительно окисляют H_2O_2 до As (5+). При колич. определении As 1 *мл* р-ра, содержащего ~ 3 *мг* As_2O_5, разбавляют до 10 *мл*, прибавляют 0,8 *мл* р-ра *A*, 1 *мл* р-ра

B, 1 *мл* р-ра *C*, через 10 мин. 8 *мл* р-ра *D*, разбавляют до 25 *мл* и не позже чем через 30 мин. колориметрируют, пользуясь для сравнения эталонами. Ю. Х.

22748. Отделение пятивалентных мышьяка и фосфора от трехвалентного мышьяка и четырехвалентного германия с помощью анионного обмена. Ёсино (Anion exchange separation of arsenic (V) and phosphorus (V) from arsenic (III) and germanium (IV). Yoshino Yukichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 5, 382—383 (англ.)

As (3+) и Ge (4+) значительно адсорбируются смолой дауэкс-2 из конц. солянокислых р-ров (2—12 н. HCl, максим. адсорбируемость имеет место при 10 н. HCl); As (5+) и P (5+) адсорбируются мало. Коэфф. распределения для As (3+) $\sim$ 60 (10 н. HCl); для Ge (4+) $\sim$ 600 (10 н. HCl). Для отделения As (3+) от As (5+) пропускают исследуемый р-р (10 н. по HCl) через колонку 0,93 *см*² $\times$ 9,0 *см* (дауэкс-2, 8% поперечных связей, 80—120 меш) в Cl-форме со скоростью 0,7 *мл/мин* и затем вымывают As(3+) 1 н. HCl. Аналогично отделяют P (5+) от As (3+); при разделении As (5+) и Ge (4+) используют 8 н. HCl (скорость пропускания 1 *мл/мин*), Ge (4+) вымывают 1 *M* H_2SO_4. А. З.

22749. Применение комплексонов в химическом анализе. XLVI. Весовое и объемное определение арсената. Малинек, Ржегак (Použití komplexonů v chemické analyse. XLVI. Vážkové a titrační stanovení arseničnanu. Malínek M., Řehák B.), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 765—767 (чеш.)

При определении AsO_4^{3-} в присутствии солей Pb, Cu, Cd, Sn, Sb, Bi, Al, Zn, Ni, Co, Fe последние связывают прибавлением комплексона (I) или тирона (II). К р-ру AsO_4^{3-} (50—100 *мг* As) прибавляют избыток I, NH_4OH до слабощел. р-ции, воду до 100 *мл* и по каплям 0,1 *M* $MgCl_2$ до помутнения. Для выделения $MgNH_4AsO_4$ прибавляют 20 *мл* 0,1 *M* $MgCl_2$ и 20 *мл* конц. NH_4OH. Через 12 час. осадок отфильтровывают и промывают 1 н. NH_4OH, содержащим 2—3% NH_4NO_3. Кол-во As в осадке определяют прокаливанием при 900° и взвешиванием в виде $Mg_2As_2O_7$ или комплексометрически. В последнем случае осадок растворяют в 10 *мл* конц. HCl, р-р нейтрализуют, слабо подкисляют 3 н. HCl, прибавляют избыток ($\sim$ 20 *мл*) 0,1 *M* I и разбавляют до 100 *мл*. После прибавления буферного р-ра Шварценбаха (350 *мл* 25%-ного NH_4OH и 54 *г* NH_4Cl в 1 *л* р-ра) титруют 0,1 *M* $MgCl_2$ в присутствии эриохром-черного T (смесь с NaCl 1 : 100). Можно также после растворения осадка восстанавливать As (5+) в As (3+) при помощи 2 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и 0,5 *г* KBr и титровать 0,1 *M* I. II применим для маскировки мешающих ионов при определении AsO_4^{3-}; его прибавляют в небольших кол-вах. При наличии больших кол-в солей Fe, As сначала выделяют в форме сульфида. Смесь сульфидов элементов I и II аналитич. группы переводят в р-р и определяют AsO_4^{3-} вышеуказанным методом; наилучшие результаты получены при определении в присутствии винной к-ты. Сообщение XLV см. РЖХим, 1956, 1064. Н. Т.

22750. Колориметрический метод определения кислорода, растворенного в воде. Аршанский И. М. (Колориметричний метод визначення кисню, розчиненого у воді. Аршанський І. М.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 135—140 (укр.; рез. русс.)

Удобный для полевых условий метод основан на способности растворенного в воде O_2 окислять $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$. После растворения осадка образовавшееся Fe(3+) связывают в окрашенный дисульфосалицилатный комплекс и количественно определяют методом стандартных серий. Описана небольшая походная лаборатория. В. С.

22751. Оксидиметрические методы объемного определения сульфита. Бхаскара-Рао, Гопала-Рао (Oxidimetric methods for the volumetric estimation of sulphite. Bhaskara Rao K., Gopala Rao G.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 313—322 (англ.; рез. франц., нем.)

Погрешности оксидиметрич. методов определения SO_3^{2-}, вызываемые частичным переходом SO_3^{2-} в $S_2O_6^{2-}$, устраняются прибавлением катализаторов $CuSO_4$ или JCl. К $\sim$ 10 *мл* 0,05 н. $KMnO_4$ (атмосфера CO_2) приливают 1%-ный р-р $CuSO_4$ (1 *мл* на $\sim$ 50 *мл* реакционной смеси), а затем CH_3COOH до конц-ии $\sim$ 1 н. добавляют определенный объем р-ра пробы; через 1 мин. приливают избыток р-ра соли Мора и избыток Fe^{2+} оттитровывают р-ром $KMnO_4$. Погрешность $\leqslant$ 0,5%. При использовании JCl как катализатора поступают аналогично, приливая 1 *мл* р-ра JCl (растворяют 0,279 *г* KJ + 0,178 *г* KJO_3 в 250 *мл* воды и разбавляют до 500 *мл* конц. HCl) к р-ру $KMnO_4$ (1 н. по H_2SO_4); погрешность $\leqslant$ 0,5—0,8%. При хроматометрич. определении SO_3^{2-} 5—10 *мл* р-ра пробы ($\sim$0,05 н. по SO_3^{2-}) приливают к 10—15 *мл* 0,05 н. $K_2Cr_2O_7$, приливают требуемое кол-во HCl, 1 *мл* р-ра $CuSO_4$ или JCl; через 1 мин. оттитровывают избыток $Cr_2O_7^{2-}$ р-ром соли Мора (индикатор N-фенилантраниловая к-та или дифенилбензидин; последний неприменим при JCl); при р-рах, 5 н. по HCl или 1 н. по H_2SO_4, погрешность $\leqslant$ 0,6%; при использовании р-ров, 1—3 н. по CH_3COOH, введения катализатора не требуется. При использовании $Ce(SO_4)_2$ как окислителя поступают так же, как и с $K_2Cr_2O_7$, но приливают 1 *мл* JCl к р-ру, 7,5 н. по H_2SO_4; погрешность $\leqslant$ 0,62%. При ванадатометрич. определении SO_3^{2-} анализируемый р-р приливают к избытку р-ра $NaVO_3$, содержащему HCl (5 н.), добавляют 1 *мл* р-ра JCl, выдерживают при 18—20° 5 мин. и избыток VO_3^- оттитровывают солью Мора (внутренний индикатор — N-фенилантраниловая к-та); погрешность $\leqslant$ 0,6%. А. З.

22752. Комплексометрическое определение сульфата в фармацевтических препаратах. Фабер (De mogelijkheid ener complexometrische sulfaatbepaling in geneesmiddelen. Faber J. S.), Pharmac. weekbl., 1954, **89**, № 41-42, 705—715 (голл.; рез. англ.)

Описан комплексометрич. метод определения 40—80 *мг* SO_4^{2-}, применимый для анализа фармацевтич. препаратов, содержащих Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ или сульфат атропина. Навеску (1—1,5 *мэкв* SO_4^{2-}) растворяют в 40 *мл* воды, добавляют 2 *мл* буферного р-ра NH_4OH-NH_4Cl (pH 10), нагревают до 50° и титруют 0,1 н. р-ром комплексона III (I) в присутствии эриохром-черного T (смесь с NaCl, 1 : 100). После перехода окраски р-ра в синюю добавляют HCl до перехода окраски р-ра в розовато-красную ($\sim$3 *мл* 4 н. HCl), к кипящей смеси добавляют 25 *мл* 0,1 н. $BaCl_2$, нагревают еще 5 мин. и через 5 мин. прибавляют 5 *мл* буферного р-ра, 100 *мг* порошкообразного комплексоната Mg, 20 *мг* смеси индикатора с NaCl и оттитровывают избыток Ba^{2+} 0,1 н. р-ром I до перехода окраски р-ра в синюю. Затем добавляют 10 *мл* 0,1 н. $MgCl_2$ и продолжают титрование 0,1 н. р-ром I до перехода окраски р-ра в синюю (расход 0,1 н. р-ра I *b мл*). Кол-во SO_4^{2-} (в %) вычисляют по ф-ле $x = (25\ t_1 - bt_2 + 10t_3) \cdot 48 \cdot 100/W$, где t_2 титр р-ра I, t_1 — титр р-ра $BaCl_2$, t_3 — титр р-ра $MgCl_2$, W — навеска (в *мг*). Погрешность метода 0,2%, воспроизводимость результатов $\sim$ 0,3%. Т. Л.

22753. Объемное определение тиосульфата натрия в растворе, подкисленном борной кислотой. Кочиш, Бизам (Tioszulfát titrálása bórsavas közegben. Kotsis Endre, Bizám Valéria), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 1, 17—18 (венг.; рез. нем.)

При подкислении р-ра $S_2O_3^{2-}$ ~5%-ным водн. р-ром H_3BO_3 разложения $S_2O_3^{2-}$ не происходит, т. е. S не выделяется. В р-ре, подкисленном H_3BO_3, можно непосредственно титровать $Na_2S_2O_3$ р-ром J_2. H_3BO_3 можно употреблять и для подкисления р-ра J_2, но она неприменима для подкисления р-ра биодата, содержащего KJ, так как даже по прошествии значительного времени выделения J_2 в данных условиях не происходит. Т. Л.

22754. Определение смеси сернистого и серного ангидридов, разбавленных газами. Паннетье, Мельцхейм (Dosage d'un mélange d'anhydrides sulfureux et sulfurique dilué dans un milieu gazeux. Pannetier Guy, Meiltzheim Claude), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1186—1187 (франц.)

Быстрый и точный метод определения содержания $SO_2 + SO_3$ в газах основан на улавливании ангидридов титрованным р-ром H_2O_2 и последующем титровании поглощающей жидкости р-рами $KMnO_4$ и NaOH. По уменьшению титра H_2O_2 рассчитывают содержание SO_2 в газовой смеси, а по увеличению конц-ии H_2SO_4 находят весовое кол-во $SO_2 + SO_3$ в анализируемой пробе газа. 10 *л* анализируемого газа пропускают через 2 газопромывалки, каждая из которых содержит по 250 *мл* титрованного р-ра H_2O_2. Газовый счетчик помещают после промывалок и, в случае необходимости, исправляют отсчет на объем поглощенных газов. Из каждой промывалки отбирают по 50 *мл* жидкости и титруют пробы 0,1 н. р-ром $KMnO_4$ и 0,2 н. NaOH. Титр жидкости во второй промывалке не изменился, что указывает на полноту поглощения ангидридов в первой газопромывалке и на отсутствие разложения H_2O_2 под действием тока воздуха. Весь анализ, включая барботирование газа, длится не более $1^1/_2$ часов. Н. П.

22755. Определение малых количеств хлората в перхлорате аммония. Эгер (Determination of small amounts of chlorate in ammonium perchlorate. Eger Chaim), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1199—1200 (англ.)

Колориметрическое определение ClO_3^- в перхлорате аммония основано на образовании окрашенного соединения при взаимодействии ClO_3^- с бруцином в среде H_2SO_4 ($\lambda_{макс}$ 435 *мμ*). Измерения ведут немедленно после образования окрашенного продукта. Окраска устойчива 2,5 часа при 10°. При конц-ии $NH_4ClO_3 < 0,1\%$ погрешность определения пренебрежимо мала. JO_4^-, $NO_3^- > 0,1\%$ NH_4Cl, $\geqslant 0,005\%$ Fe^{3+}, $\geqslant 0,033\%$ JO_3^- мешают. Н. М.

22756. К методике определения активного хлора в воздухе. Полежаев Н. Г., Гигиена и санитария, 1955, № 11, 46—47

Хлор поглощают из воздуха 1%-ным р-ром KJ в 1%-ном р-ре CH_3COONa; образовавшуюся окраску сравнивают со специально приготовленными стандартами. В. С.

22757. Спектрофотометрическое определение фторидов в шлаках, хвостах и других материалах. Проверка метода, разработанного «Food Research Laboratories» в Нью-Йорке. Блок (Spectrophotometrische bepaling van fluoriden in slakken, vliegstof, en andere materialen. Een toepassing van een methode uitgewerkt door de «Food Research Laboratories» te New York. Bloch L.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 5, 65—67 (голл.; рез. англ.)

Фторид выделяют отгонкой с паром в форме H_2SiF_6 из смеси анализируемого материала с $HClO_4$, водой и стеклянной ватой; т-ра смеси 140°; дистиллат поглощают водой. Определение F^- основано на уменьшении интенсивности окраски торий-ализаринового красочного лака в присутствии F^-; пропускание (*T*) измеряют спектрофотометрически при 525 *мμ*; р-ром сравнения (*T* = 100) служит р-р 10 *γ/мл* F^-, к которому прибавлены те же реактивы, что и при анализе образца. Т. Л.

22758. Унификация методов экспрессного анализа в черной металлургии. Федоров А. А. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 7—19

Унифицированы экспрессные методы определения C, S, P, Si, Mn, Cr, Ni, V, Cu, Mo, W в углеродистой низко- и среднелегированной стали. Обсуждаются возможности экспресс-анализа высоколегированных сталей. Указаны продолжительность выполнения анализа и допустимые отклонения результатов. В. С.

22759. Стандартизация методов анализа в производстве железа и стали. Лей (Analytical standardisation in the iron and steel industry. Lay J. O.), Metallurgia, 1954, **50**, № 360, 197—200 (англ.)

Обсуждено положение в области методологич. и исследовательской работы различных объединений за 1918—1954 годы и структура этих объединений. Кратко перечислены основные проблемы, разрешенные Комитетом аналитич. методов британской ассоциации железа и стали, предложенные методы анализов и опубликованные труды. Н. П.

22760. Определение фосфора в ферросплавах и лигатурах. Голубцова Р. Б. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 33—36

Описан новый быстрый и удобный метод определения P в ферросплавах и лигатурах без предварительного отделения Si в присутствии больших кол-в Ti, Zr и Mo. В. С.

22761. Определение потерь золота в хвостах при цианировании. Головин А. А., Каковский И. А., Карасев К. А. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 217—219

Для определения содержания Au в хвостах цианирования пробу высушивают и сокращают. От измельченной пробы отбирают навески для анализа и помещают их в фарфоровые чашки. В чашку добавляют воду в кол-ве, равном весу навески, и 1 *г* растворенного сульфида натрия или меркаптобензтиазолята натрия. Затем к пробе добавляют HCl из расчета 1—3% свободной к-ты в р-ре и р-р $AgNO_3$ в кол-ве, необходимом для последующего разделения Au и Ag, но не менее 10 *мг* Ag. Содержимое чашки нагревают до т-ры, близкой к кипению, и затем осторожно (не допуская спекания и разбрызгивания) выпаривают досуха при $\leqslant 110°$, после чего шихтуют и плавят, как обычную сухую пробу. В. С.

22762. Новые методы анализа серебряного припоя. Мухина З. С. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 194—197

Припой (0,5 *г*) растворяют в 15 *мл* HNO_3, удаляют окислы азота кипячением, добавляют 0,1 н. HCl до полного осаждения AgCl, осадок через 30—60 мин. отфильтровывают и промывают теплой водой. Весь фильтрат собирают в мерную колбу емк. 500 *мл* и доводят объем до метки водой. К части р-ра (20 *мл*) добавляют 10 *мл* конц. HCl и 1 *мл* конц. H_2SO_4 и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5 *мл* HCl 1 : 1, добавляют 10 *мл* воды и р-р переводят в мерную колбу емк. 100 *мл*, добавляют NH_3 до щел. р-ции и доводят до метки водой.

Cu полярографируют при —0,56 *в*, Cd при —0,8 *в* и Zn при —1,4 *в*. Основной р-р: 100 *г* NH_4Cl, 100 *мл* NH_3, 50 *г* Na_2SO_3, 100 *мл* 1%-ного р-ра декстрина разбавляют водой до 1 *л*. Zn можно определить амперометрич. титрованием р-ром диэтилдитикарбамата Na с Hg-катодом после отделения Cu, Cd и Ni щелочью. При подготовке к анализу предварительно осаждают Ag HCl, затем 0,1—0,2 *г* р-ра переносят в мерную колбу емк. 200 *мл*, добавляют 10%-ный р-р щелочи до щел. р-ции и избыток 5 *мл* и доводят объем до метки. После перемешивания и отстаивания аликвотную часть р-ра (20—30 *мл*) подкисляют в присутствии метилового желтого до кислой р-ции и титруют 1%-ным р-ром диэтилдитиокарбамата. Метод дает такие же результаты как хим. метод. Cd можно определить амперометрич. титрованием р-ров β-нафтохинолина в сернокислом р-ре. 0,5 *г* прицоя растворяют в HNO_3 и отделяют Ag в виде AgCl. Фильтрат собирают в мерную колбу, отбирают аликвотную часть, соответствующую навеске 0,01 *г*, добавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4 и р-р выпаривают досуха. Остаток растворяют в 20 *мл* воды и осаждают медь $Na_2S_2O_3$ при кипячении. Осадок отфильтровывают, промывают 6 раз теплой водой. Фильтрат собирают в мерную колбу емк. 50—100 *мл* и доводят водой до метки. Отбирают 25 *мл* р-ра, прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ и титруют 1%-ным р-ром β-нафтохинолина. В. С.

22763. Спектрометрический анализ алюминиевых сплавов. Буркхардт (Spektrometrische Analysen von Aluminiumlegierungen. Burkhardt Ch.), Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31**, № 6, 282—286 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана методика автоматич. спектрального анализа алюминиевых сплавов на Co, Ni, Ti, Cu, Mn, Si, Sn, Mg, Pb, Zr, Cd, Fe, Zn, Na, Ca, Be, V, Cr на приборе «Spectro-Lecteur automatique» с фотоэлектрич. измерением отношения интенсивностей спектральных линий. Прибор имеет 2 фотоумножителя. Один из них неподвижен и установлен на линии сравнения, другой двигается и устанавливается поочередно на аналитич. линии. Самопишущее устройство дает возможность измерить отношение интенсивностей в любой момент времени, получить представление о погрешностях в условиях проведения анализа и своевременно устранить их. Спектр получают при помощи среднего кварцевого спектрографа. Условия возбуждения спектра: искра Фейснера, напряжение 15 000 *в*, емкость 7500—9000 *см*, самоиндукция 0,32 *мгн*, нижний электрод Al-диск диам. 55 и толщиной 4 *мм*, противоэлектрод — уголь. Искровой промежуток 2,5—3 *мм*. Калибровочную кривую строят в координатах: отношение интенсивностей — конц-ия. Кривая во многих случаях прямолинейна. Линия Al 3961,5 $см^{-1}$ применена в качестве единственной линии сравнения. Аналитич. линии элементов ($см^{-1}$): Mn 2939,3; Fe 2755,7; Cu 2824,4 и 3247,5; Si 2881,6 и 2435,1; Co 3453,5; Ni 3414,77; Ti 3372,8; Sn 2863,3; Pb 2833,07. Продолжительность обыскривания 30 сек. Н. Г.

22764. Быстрое определение примесей в металлическом свинце полярографическим методом. Ромвальтер-Майор (Fémólom szennyezéseinek gyors meghatározása polarografikus úton. Romwalterné Major Eleonóra), Kohasz. lapok, 1955, **10**, № 7, 323—325 (венг.; рез. нем.)

Описан новый способ выделения Pb из мягкого свинца, требующий меньшей затраты времени, чем известный метод, основанный на осаждении $PbSO_4$. Основную массу Pb выделяют электролизом в форме PbO_2 на аноде из азотнокислого р-ра; остаток Pb в электролите определяют полярографически. Продолжительность определения Pb в мягком свинце описанным методом составляет 4—5 час., что представляет собой значительную экономию времени по сравнению с другими способами. Т. Л.

22765. Новые методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. Арефьева Т. В., Гинзбург Л. Б., Троицкая М. И., Файнберг С. Ю. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 96—123

Обзор новых и усовершенствованных методов анализа руд, применяемых в пром-сти. Более или менее подробно описаны методы определения малых кол-в Zn в никеле, кобальте и кадмии; полярографич. методы определения In, Tl, Ga, Ge и Re в различных продуктах пром-сти цветных металлов; определение S в селене; определение Cu, Cd, Ni, Pb и Zn в металлич. сурьме и Sb-сплавах, а также в олове и Sn-сплавах; определение Cu, Cd, Ni и Zn в металлич. свинце. Изучали возможности повышения чувствительности полярографич. метода для определения малых кол-в металлов и применения твердых электродов для полярографич. непрерывного определения Cd в Zn-электролите. Описаны фотометрич. методы определения Tl, Ge, In, Ga и Re в различных продуктах, Mo, Ni и Co, Si и Al в шлаках и определение Zn; дистилляционный метод определения Se в пиритных концентратах и некоторых продуктах обработки электролитного шлама, комплексометрич. определение Ca и Mg в шлаках медной плавки; потенциометрич. определение Zn в рудах и продуктах их обогащения по ферроцианидному методу. В. С.

22766. К фотоколориметрическому определению фосфора в рудах. Титов О. С. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 31—32

Изучено влияние кислотности среды, SiO_2, Fe^{2+}, Fe^{3+}, NH_4Cl и V на фотометрич. определение P в рудах по образованию синей окраски при восстановлении фосфорно-молибденового комплекса. В. С.

22767. Спектрографическое определение примесей в криолите и фтористом алюминии. Садецкий-Кардошш, Бенкё (Krioleit és alumíniumfluorid szennyezéseinek spektrográfiai meghatározása. Szádeczky-Kardoss Géza, Benkö István), Vegyipari kut. int. közl., 1953, **1**, 113—123 (венг.; рез. русс., нем.)

Спектрографическое определение примесей в криолите и фтористом алюминии осуществлено с помощью спектрографа ИСП-22, в дуге постоянного тока; для съемки употребляли пластинки агфа. Оптимальные условия анализа: кол-во испаряемого в-ва 20 *мг*, сила тока 9 *а*, диаметр углубления в нижнем угольном электроде 3 *мм* (нижний электрод является анодом). Калибровочную кривую строили на основании соотношения интенсивностей для пар линий Si 2881 — Al 2652 и Fe 3020 — Al 3050. Погрешность определения SiO_2 4,2%, Fe_2O_3 12%. При введении поправки на фон погрешность определения SiO_2 уменьшается до 3,5%. Т. Л.

22768. Полярографические методы анализа стекла в производстве. Определение кадмия и цинка в стекле. Фридрих (Provozní polarografické analysy skla. V. Stanovení kadmia a zinku ve skle. Friedrich Mikoláš), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 7, 154—155 (чеш.)

Для определения Cd в стекле нагревают 0,2 *г* измельченной пробы с 1 *мл* HNO_3 (1 : 1), 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 2—3 *мл* 40%-ного р-ра HF и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2 *мл* HCl (1 : 2) и после добавления к полученному р-ру 5 *мл* смеси 2 н. по NH_4OH и 2 н. по NH_4Cl, а также 2 капель 0,5%-ного р-ра желатины определяют Cd полярографически ($E_{1/2}$ 0,85 *в*). Продолжительность определения 3,5 часа. Для определения ~ 1% Zn остаток, полученный по-

сле растворения навески 0,2 *г* в указанных к-тах и выпаривания досуха, растворяют в HCl (1 : 20). К р-ру прибавляют 25%-ный NH_4OH до слабокислой р-ции, затем 10 *мл* смеси NH_4OH-NH_4Cl и разбавляют. $E_{1/2}$ Zn 1,40 *в*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 13262 Н. Т.

22769. Применение гексаметафосфата натрия при определении следов свинца в пищевых продуктах. Джонсон, Полхилл (The use of sodium hexametaphosphate in the determination of traces of lead in food. Johnson E. I., Polhill R. D. A.), Analyst, 1955, **80**, № 950, 364—367 (англ.)

Гексаметафосфат Na прибавляют к р-ру, из которого экстрагируют Pb дитизоном, для удержания фосфатов щел.-зем. металлов в р-ре. Органич. в-ва разрушают нагреванием навески 5 *г* анализируемого пищевого продукта с H_2SO_4 (+ HNO_3), смесь выпаривают, остаток озоляют при т-ре $\leqslant 500°$, золу обрабатывают 5 н. HCl при кипячении, р-р фильтруют, добавляют 2 *мл* 25%-ного р-ра цитрата аммония и 10 *мл* 10%-ного р-ра гексаметафосфата Na. pH р-ра устанавливают на уровне 9—9,5 (по тимоловому синему), маскируют Fe KCN, прибавляют 1 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и экстрагируют р-ром дитизона, как обычно. Pb выделяется полностью. Б. Б.

22770. О возможном механизме титрования по Карлу Фишеру. Изменения реактива и метода. Бонаугури, Сенига (Sul probabile meccanismo del metodo di titolazione secondo Karl Fischer.— Modifica del reattivo e del metodo. Bonauguri Elisa, Seniga Gianfranco), Ann. chimica, 1955, **45**, № 9—10, 805—817 (итал.)

При определении воды по методу Фишера метанол не участвует в р-ции. Предлагается применять метанол лишь в тех случаях, когда его почему-либо нельзя заменить. Компоненты реактива Фишера в таких случаях рекомендуется брать в соотношении $J_2 : O_2 : C_6H_5N : CH_3OH = 1 : 2 : 9 : 16$. Во всех остальных случаях рекомендуется применять диоксан. Б. А.

22771. Исследование объемного определения воды. I. Влияние температуры на результаты титрования. Енсен (Undersøgelser over den titrimetriske vandbestemmelse. I. Temperaturens indflydelse på titreringsresultatet. Jensen V. Gaun ɸ), Dansk tidsskr. farmaci, 1955, **29**, № 4, 77—88 (дат.; рез. англ.)

При объемном определении воды необходимо вводить поправку на кол-во расходуемого реактива, если т-ра титрования (t_1) отличается от т-ры установки титра (t_2). Полученный результат умножают на фактор $1 + \alpha \cdot (t_2 - t_1)$, где α — коэфф. расширения реактива. α определяют по плотности (ρ) при различных т-рах. Приведены значения α для оригинального и модифицированного реактива К. Фишера. Практически во всех случаях можно принять, что $\alpha = 0{,}0012$ на 1°. Приведены результаты титрования смеси H_2O-CH_3OH при 22—30° и показано, что предложенный способ дает значительно более точные результаты, чем обычный. Установлено, что даже при значительных колебаниях т-ры побочные р-ции при определении воды по методу К. Фишера не происходят. Е. Я.

22772 К. Хроматографическое определение урана в различных материалах. Рябчиков Д. И., Сенявин М. М. (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 17 стр., илл., беспл.

См. также: Полярография 22106, 22107. Др. вопр. 22204, 22279, 22285, 22293—22295, 22297; 7329Бх, 7381Бх, 7382Бх, 7389Бх.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

22773. Новый метод определения кислорода в органических соединениях. Ли, Мейер (A new method for the determination of oxygen in organic compounds. Lee T. S., Meyer Robert), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 340—349 (англ., рез. франц., нем.)

Для определения O в соединениях, содержащих только C, H и O, навеску пробы с избытком смеси SrO-графит (при содержании 0,5—2 ммоля O добавляют ~0,8 *г* смеси, эквивалентных ~6 ммолям SrO) нагревают 3 часа (650°) в Ni-бомбе или ампуле из стекла «викор»; образующийся карбонат определяют объемным путем. Для приготовления смеси SrO-графит 12 *г* $SrCO_3$ прибавляют к 6 *г* чистого графита, растирают до получения однородного порошка, помещают в Ni-тигель, покрывают слоем графита (1,5 *г*), закрывают крышкой и нагревают в электрич. печи ~12 час. при 1100°; охлаждают, быстро измельчают в токе N_2, защищают от доступа атмосферной влаги и CO_2 (в эксикаторе с BaO); для приготовления смеси можно использовать SrO, кол-во карбоната в смеси должно быть меньше 0,03 *мэкв* на 1 *г*. При определении O в гидрохиноне, винной к-те, глюкозе, бензойной к-те абс. погрешность $\leqslant 0{,}3\%$; при анализе фенолов результаты занижены. C в органич. соединениях определяют нагреванием пробы с $Ba(NO_3)_2$ и последующим титрованием карбоната. Описаны подробности метода и детали аппаратуры (Ni-бомба, дистилляционный сосуд), используемой при определении O. А. З.

22774. Об определении азота в органических соединениях по методу Кьельдаля. Есафов В. И., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1160—1163

Сожжение N-содержащих органич. в-в производят в колбе Кьельдаля, закрытой пришлифованным гуськом, изогнутую трубку которого для предотвращения потерь NH_3 заполняют водой. 0,02—0,04 *г* аминов, амидов, фенилуретанов, аминонитро-, нитро-, полинитро- и азосоединений растворяют в 1 *мл* конц. H_2SO_4 (**I**) и добавляют 1 *г* $KHSO_4$ (**II**). При анализе азобензола, паранитроанилина, нитробензола и пикриновой к-ты добавляют 0,25—0,5 *г* Zn-пыли, нагревают 1 час при 120—130°, а затем на сильном огне до полного сжигания. Для сжигания гетероциклич. соединений (ГС) с 1 атомом N в цикле и акрилонитрильных каучуков берут 1 *мл* **I** и 4 *г* **II**. Сжигание ГС нужно производить медленно и доводить процесс до обесцвечивания массы и прекращения кипения. 0,01—0,02 *г* гидразона или озазона растворяют соответственно в 2 и 3 *мл* **I** и добавляют в первом случае 0,25 *г* глюкозы (**III**) и 2 *г* **II**, а во втором —0,5 *г* **III** и 2 *г* **II**. Смесь нагревают 2 часа при 100—105°, а затем усиливают нагревание до полного сжигания. N-содержащие ГС с группировкой $N(alk)_2$ или группой — N — N в цикле растворяют в 3 *мл* **I**, нагревают 4 часа до 150°, а затем добавляют 0,5 *г* **III**, 2 *г* **II** и нагревают до полного сжигания. При сжигании пиримидиновых ГС, не содержащих группировок $N(alk)_2$, сразу после растворения навески в 2 *мл* **I** добавляют 0,25 *г* **III**, 2 *г* **II**, а затем медленно нагревают до обесцвечивания массы и прекращения кипения. После сожжения, гусек промывают водой, насыщ. воздухом. В этой воде растворяют остаток от сжигания, р-р переносят количественно в колбу для отгонки NH_3, вводят в нее кусочек индикаторной бумаги конго и приливают 30%-ный KOH до щел. р-ции. Для предотвращения пенообразования добавляют 20 *мл* насыщ. р-ра NaCl и ведут отгонку, пока в колбе останется 1—2 *мл* жидкости. Для поглощения NH_3 берут точно 10 *мл* 0,1 н. р-ра **I**. Анализ заканчивают определением NH_3 алкалиметрич. или иодометрич. методом. Н. П.

22775. О быстром микроаналитическом определении ацетильных и С-метильных групп. Шёнигер, Либ, эль-Дин Ибрагим (Über ein mikroanalytische Schnellbestimmung von Acetyl-und C-Methylgruppen. Schöniger W., Lieb H., El Din Ibrahim M. G.), Mikrochim. acta, 1954, № 1, 96—103 (нем.)

Используя видоизмененную аппаратуру для микроопределения (Parnas J. K., Wagner R., Biochem. Z., 1921, **125**, 253; Parnas J. K., Z. analyt. Chem., 1938, **114**, 261), авторы упростили метод определения ацетильных и С-метильных групп (Wiesenberger E., Mikrochim., 1947, **33**, 51), основанный на колич. отгонке с паром CH_3COOH, образующейся при омылении (ацетильные группы) или окислении (С-метильные группы) в-ва, с последующим титрованием к-ты в дистиллате 0,01 н. NaOH. Отгонка CH_3COOH продолжается 10 мин. Погрешность определения $\pm$ 1% (анализ ацетанилида и фенацетина). Л. Я.

22776. Реакция Сакагучи и применение диацетила для идентификации алкилгуанидинов. Молд, Ладино, Шанц (The Sakaguchi and biacetyl reactions for the identification of alkyl guanidines. Mold James D., Ladino John M., Schantz E. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 24, 6321—6322 (англ.)

Проверка р-ции Сакагучи (Sakaguchi S., J. Biochem. Tokyo, 1925, **5**, № 13, 25) для идентификации моно-, ди- и триалкилзамещ. гуанидинов дала отрицательные результаты даже при 100-кратном их избытке, что противоречит сообщению Поллера (Poller K., Ber. dtsch. chem. Ges., 1926, **59**, 1927). Только метилгуанидин, содержащий группу RNHC(=NH) NH_2, дал положительный результат. Наиболее интенсивную окраску с диацетилом дал *асимм.*-N, N'-диметилгуанидин, содержащий группу RR'NC(=NH)NH_2. При замене одной или обоих алкильных групп водородом интенсивность окраски уменьшается и развитие ее замедляется. Соединения, в которых 2 или 3 атома N замещены алкильными группами, не реагируют даже при 2000-кратном избытке. Результаты, полученные при определении константы диссоциации алкилгуанидинов (выше pK_a 11,4) противоречат данным (Davis T. L., Elderfield R. C., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 1499) о том, что симметрично замещ. диалкилгуанидины являются более слабыми основаниями, чем прочие алкилгуанидины. М. П.

22777. Реакция на смежные дитиоловые группы. Розенблатт, Джин (Test for the vicinal dithiol group. Rosenblatt David H., Jean George N.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 951—954 (англ.)

При взаимодействии Mn $(CH_3COO)_2$ в присутствии пиридина и воды с соединениями, содержащими смежные дитиоловые группы, образуется окрашенный комплекс Mn (2+), интенсивность окраски которого уменьшается во времени. Положительные результаты были получены для 2,3-димеркаптопропанола-1, этандитиола, пропантритиола-1,2,3- и 3,4-димеркаптотолуола, 11 монотиолов и 1,3-димеркаптопропанол-2 не давали указанной р-ции. Возможно определение вицинальных дитиолов в присутствии монотиолов и невицинальных дитиолов. В. М.

22778. Количественное определение ацетальдегида в присутствии кротонового альдегида. Шёстрём (Quantitative determination of acetaldehyde in the presence of crotonaldehyde. Sjöström Eero), Acta chem. scand., 1953, **7**, № 10, 1392—1394 (англ.)

Метод основан на различном поведении сульфосоединений кротонового альдегида (I) и ацетальдегида (II) в щел. среде. Слабая щелочь отщепляет сульфогруппы, расположенные у карбонильных углеродов I и II, но не влияет на сульфогруппу, присоединенную по месту двойной связи I. Выделившийся свободный II отгоняют. В водн. р-р (10—100 *мл*), содержащий I ($<$0,5 *г*) и II, добавляют 25 *мл* $\sim$ 10%-ного р-ра $NaHSO_3$ и выдерживают $\sim$18 час. при 70—80°. После охлаждения приливают 30 *мл* 1 *M* $NaHCO_3$ и отгоняют выделившийся II ($\sim$25 *мл* дистиллата) в приемник с 10 *мл* 2%-ного р-ра $NaHSO_3$, охлаждаемый льдом. Через 30 мин. II определяют иодометрически бисульфитным методом (при $>$ 10 *мг* II) или колориметрически (при конц-ии II 0,0002—0,002 *мг/мл*). Г. Л.

22779. Об определении формальдегида в воздухе. Цурло, Гриффини (Note sulla determinazione della formaldeide nell'aria. Zurlo Nicola, Griffini Angela Maria), Med. lavoro, 1954, **45**, № 12, 692—694 (итал.; рез. англ., нем.)

Описываемый метод является модификацией разработанного ранее (Tanenbaum M., Bricker C. E., Analyt. Chem., 1951, **23**, 354). Воздух просасывают через склянку с 50 *мл* воды со скоростью 1 *л/мин* для улавливания CH_2O. Аликвотную порцию р-ра, содержащую 5—10 γ формальдегида, разбавляют до 10 *мл*, прибавляют 2 *мл* изопропилового спирта и 1,5 *мл* 7,5%-ного р-ра хлоргидрата фенилгидразина. Через 10 мин. прибавляют 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ и через 5 мин. 2 *мл* 10%-ного р-ра NaOH. Через 30 мин. после окончания р-ции интенсивность окраски измеряют в колориметре при 530 *мμ*. Для приготовления стандартного р-ра CH_2O 25 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O растворяют в 1 *л* воды; 1 *мл* полученного р-ра содержит 10 *мг* CH_2O. Благодаря устойчивости окраски в щел. среде 0,5—30 γ CH_2O определяют с погрешностью $\pm$ 2%. А. В.

22780. Новый метод макро- и микрохимического весового определения ацетона в форме гептамеркуритетрабромдиацетона. Дик, Ласкэр (O nouă metodă pentru dozarea macro- si microchimică a acetonei pe cale gravimetrică sub formă de heptamercuritetrabrom-diacetonă. Dick J., Lascăr R.), Studii și cercetări stiint. Acad. RPR. Baza Timișoara, 1955, **1**, № 1—4, 61—66 (рум.; рез. русс., франц.)

Описан весовой метод определения ацетона в форме гептамеркуритетрабромдиацетона. Для приготовления реактива 40 *г* KBr растворяют в $\sim$ 100 *мл* воды, добавляют 10 *г* $HgCl_2$ и после растворения вводят по каплям при перемешивании 5%-ный р-р NaOH до появления слабой опалесценции ($\sim$15 *мл*) и фильтруют. Фильтрат разбавляют в отношении 1 : 4. Испытуемый р-р ацетона разбавляют 25—40 *мл* воды и прибавляют избыток реактива. На 0,005, 0,01, 0,05 *мл* ацетона прибавляют соответственно 150—200, 150—250, 500—600 *мл* реактива. Смесь нагревают при перемешивании, через 0,5—1 час осадок отфильтровывают через фарфоровый тигель, промывают спиртом и эфиром, выдерживая после каждой промывки в течение 10 мин. в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Фактор пересчета на ацетон (в *мл*) 0,0785. Максим. погрешность макрометода $\pm$2,5%, микрометода $\pm$ 3,0%. Т. Л.

22781. Идентификация *a* и *b* цитидиловых кислот спектрофотометрическими методами. Фокс, Кавальери, Чжан (The identification of cytidylic acids *a* and *b* by spectrophotometric methods. Fox Jack J., Cavalieri Liebe F., Chang Naishun), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 17, 4315—4317 (англ.)

Опытами с 2', 3'-изопропилиденуридином установлено, что группа OH в положении 5' мало влияет на сдвиг спектра поглощения пиримидиннуклеозида в УФ-области при pH 12—14; так, спектр поглощения цитозин-2'-дезоксирибозид-5'-фосфата с блокированным фосфатной группой положением 5' почти не ме-

няется в щел. интервале pH по сравнению со спектром поглощения цитозин-2,-дезоксирибозида. На основании этого наблюдения сделан вывод, что сдвиг спектров поглощения пиримидиннуклеозидов при pH 12—14 зависит от ионизации группы OH сахара в положении 2′, что влияет на хромофор пиримидинового кольца. При изучении изомерных *a* и *в* цитидилиновых к-т методом спектрофотометрии в УФ-области установлено, что у изомера *a* свободная группа OH в положении 2′ отсутствует. При pH 12—14 фосфатная группа находится в полностью ионизованной форме, а одновременная диссоциация фосфатной группы и сахара исключается. Полученные спектры поглощения изомеров в 0,01 и 1 н. NaOH показывают, что для *b*-цитидилиновой к-ты диссоциация, свойственная сахару, происходит при более низком значении pH; кривые поглощения для изомеров *a* и *b* идентичны в этой области. Сделан вывод, что *a*-изомер представляет собой цитидин-2′-фосфат. Ввиду того что при щел. дезаминировании *b*-цитидилиновой к-ты образуется *b*-уридилиновая к-та, можно считать, что *a*- и *b*-уридилиновые к-ты представляют собой соответственно 2′- и 3′-фосфаты уридина. Т. Л.

22782. Новая система растворителей для разделения монокарбоновых кислот (C_2 — C_{16}) и дикарбоновых кислот (C_2 — C_{22}). Збиновский (New solvent system for separating monocarboxylic acids (C_2 to C_{16}) and dicarboxylic acids (C_2 to C_{22}). Zbinovsky Vladimir), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 764—768 (англ.)

Кремневую к-ту (**I**) (6 *г*, 100 меш, высушена 16 час. при 110°) перемешивают с 5 *мл* смеси метилцеллосольв+вода (**II**, 9 : 1), насыщ. одним из проявителей (**III**) (скеллисольв B, *н*-бутиловый эфир или их смесь) в отношении 1 : 10. Добавляют **III** (3×10 *мл*) при постоянном растирании, а затем еще ∼ 240 *мл* **III**. В колонку вводят 10 *мл* прозрачной жидкости, затем ∼10 *мл* полученного шлама, прилагают давл. ∼ 0,14 *кГ/см*² и по порциям вводят остальную часть шлама. Испытуемый образец вводят в форме р-ра в 0,25 *мл* **III**, содержащего краситель судан **III**. Максим. кол-во образца на 1 *г* **I** составляет 3,5 *мг*. При недостаточной растворимости образца в **III** в качестве р-рителя употребляют **II**. Для вымывания употребляют в указанной последовательности скеллисольв B (**IV**), смеси **IV** с *н*-бутиловым эфиром (**V**) и **V**. При близком расположении пиков отбирают фракции по 0,25 *мл*, при большем расстоянии между пиками — по 1 *мл*. При прилагаемом давл. 0,14—0,28 *кГ/см*² скорость вымывания составляет 0,08—0,2 *мл/мин*. Продолжительность хроматографирования 1—24 часа. Для приготовления индикатора для титрования к 500 *мл* CH_3OH и 10 *мл* 0,05%-ного р-ра фенолового красного добавляют по каплям разб. р-р NaOH; к каждой фракции добавляют по 2 *мл* приготовленного индикатора и титруют 0,05 н. NaOH при перемешивании током N_2. Выход к-т 97—103%. Для разделения монокарбоновых к-т C_9 — C_{16} употребляют 5 *г* **I** (длина колонки 46 *см*). Для разделения дикарбоновых к-т C_6 — C_{12} употребляют колонку с 2 *г* **I**; ввиду того что к-ты C_6 — C_8 дали «хвосты», для их разделения рекомендуется употреблять колонку с 1,5 *г* **I**. Для разделения 7 моно-(C_6 — C_{12}) и 8 дикарбоновых (C_{10} — C_{22}) к-т употребляли колонку с 6 *г* **I**; смесь к-т вводили в 0,25 *мл* **V**. Монокарбоновые к-ты были вымыты **IV**, дикарбоновые — смесью **IV**-**V** (1 : 1) и **V**. Т. Л.

22783. Хроматографирование на бумаге некоторых органических кислот, в частности щавелевой кислоты. Перлус, Енеи (Egyes szerves savak papírkromatográfiás vizsgálata, különös tekintettel az oxalsavra. Perlusz Tibor, Jeney Klára), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 1, 13—17 (венг.; рез. англ.)

В связи с исследованием, направленным на получение лимонной к-ты из табака, возникла необходимость в разработке простого и быстрого метода анализа промежуточного и конечного продуктов. Фильтровальную бумагу пропитывали 0,1 н. HCl и сушили при комнатной т-ре. Для проявления хроматограммы употребляли смесь *н*-бутиловый спирт-ксилол, насыщ. 0,1 н. HCl. Все к-ты, а также $H_2C_2O_4$ обнаруживались в виде четких круглых пятен. После проявления хроматограммы ее немедленно высушивали в течение 3 час. при 92°. Для опрыскивания употребляли 0,04%ный спирт. р-р бромфенолового синего, на 100 *мл* которого добавляли 4 *мл* ацетатного буферного р-ра pH 5. Для определения наиболее важных к-т площадь пятен измеряли планиметрически. Вероятная погрешность при хроматографировании на бумаге Шлейхер-Шюлль № 2043 составляла 6,7—14,6% в зависимости от типа к-ты. Т. Л.

22784. Новый люминесцентный метод открытия аскорбиновой кислоты и некоторых меркаптосоединений. Фрейтаг (Neuer luminescenzalytischer Nachweis von Ascorbinsäure und einigen Mercaptoverbindungen. Freytag Hans), Z. analyt. Chem., 1953, **139**, № 4, 263—267 (нем.)

Описан метод открытия аскорбиновой к-ты (**I**), хлоргидрата цистеина (**II**), тиогликолевой к-ты (**III**), α-меркаптопропионовой к-ты (**IV**) и Na-соли меркаптобутансульфокислоты (**V**), основанный на флуоресценции в УФ-свете продуктов р-ций **I**—**V** с Na-солью 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты (**VI**). При открытии на бумаге pH испытуемого р-ра доводят до 7,5 прибавлением нескольких капель р-ра 5,7 *г* моноэтаноламина в 100 *мл* воды. Фильтровальную бумагу смачивают р-ром, сушат 3—4 мин., наносят каплю реактива (свежеприготовленный р-р 0,1 *г* **VI** в 100 *мл* воды) и высушивают. В присутствии **I**—**V** в УФ-свете обнаруживается голубовато-белая флуоресценция. Параллельно проводят контрольный опыт с дистилл. водой. Миним. открываемое кол-во (в γ): **I** 2,5, **II** 10, **III** 2, **IV** 10, **V** 20. Предельное разбавление: **I** 1 : 8000, **II** 1 : 2000, **III** 1 : 10000, **IV** 1 : 2000, **V** 1 : 1000. При открытии в пробирке к 1 *мл* испытуемого р-ра (pH 7,5) прибавляют 1 каплю реактива и наблюдают р-р в УФ-свете, используя для сравнения образец контрольного опыта. Сначала появляется слабая, быстро исчезающая зеленовато-синяя флуоресценция, которая в присутствии **I**—**V** сменяется устойчивой голубовато-белой. Миним. открываемое кол-во (в γ): **I** 0,5, **II** 33, **III** 0,33, **IV** 11, **V** 2. Предельное разбавление: **I** 1 : 2 000 000, **II** 1 : 30 000, **III** 1 : 3 000 000, **IV** 1 : 90 000, **V** 1 : 500 000. Аминоуксусная и уксусная к-ты, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, Na_2S, H_2S, $CS(NH_2)_2$ и цистин не дают указанной р-ции. Описанным методом открыта **I** в лимонном соке. А. Н.

22785. Применение реакции Эльбса для идентификации бензойной кислоты. Мерза, Ромен, Менар (Application de la réaction d'Elbs a la caractérisation de l'acide benzoique. Marzat Jean, Romain Pierre, Mesnard Pierre), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **93**, № 2, 81—83 (франц.)

Идентификация бензойной к-ты (**I**) основана на образовании окрашенного салицилата Fe (3+) при действии на **I** $K_2S_2O_8$ в присутствии Fe^{2+} (Elbs, J. Prakt. Chem., 1893, 48, 179). Для определения **I** в р-рах ее солей **I** вытесняют действием сильной к-ты, растворяют в эфире, освобожденном от перекисей, р-р выпаривают и прибавляют к остатку воду. К 10 *мл* водн. р-ра или суспензии добавляют 2 капли 10%-ного р-ра $FeSO_4$ или соли Мора и 2 капли насыщ. р-ра $K_2S_2O_8$. В присутствии **I** появляется устойчивая фиолетовая окраска, интенсивность которой можно увеличить осторожным добавлением Fe^{2+}. Механизм р-ции авторы сводят к

следующим превращениям: $C_6H_5COOH + \cdot OSO_3^- = C_6H_4(OSO_3^-)COOH + H^+$; $H^+ + \cdot OSO_3^- = SO_4H^-$ и $C_6H_4(OSO_3^-) - + H_2O = C_6H_4(OH) - + SO_4^{2-} + H^+$. Ион $\cdot OSO^-$, располагающий свободным электроном, образуется по р-ции: $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + SO_4^{2-} + \cdot OSO_3^-$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 19607. Н. П.

22786. Определение хинолиновой кислоты в технической хинолиновой кислоте. С т р у ш и н ь с к и й, Б е л л е н (Oznaczanie kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym. S t r u s z y ń s k i M., B e l l e n Z.), Przem. chem., 1953, **9**, № 7, 371—372 (польск.)

Хинолиновую к-ту определяют в форме нерастворимого внутрикомплексного соединения с Cu^{2+}. Не мешают определению: никотиновая к-та, оксихинолин, хинолин и др. В присутствии $H_2C_2O_4$ результаты завышены, во избежание чего ее предварительно окисляют $KMnO_4^+$ в присутствии $MnSO_4$. Навеску 0,25 *г* технич. хинолиновой к-ты растворяют при нагревании и при т-ре $\leqslant 70°$ в 10 *мл* 15%-ной H_2SO_4. Прибавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, выдерживают 2 часа при 70°, а затем 12 час. при 18—20°. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают несколько раз спиртом. Сушат при 105—110°, охлаждают и взвешивают. Э. Т.

22787. Колориметрическое и спектрофотометрическое титрование 5-оксииндолуксусной кислоты. К о р р е а л е (Colorimetric and spectrophotometric titration of 5-hydroxyindoleacetic acid. C o r r e a l e P.), Experientia, 1955, **11**, 315—316 (англ.; рез. итал.)

Предложены два метода колич. титрования 5-оксииндолуксусной к-ты (I) в чистых р-рах и в р-рах, полученных при вымывании пятен I из хроматограмм на бумаге. 1. К 2 объемам исследуемого р-ра приливают 1 объем свежеприготовленного 2%-ного р-ра *п*-диметиламинобензальдегида в конц. HCl, помещают сосуд с р-ром в водяную баню (56—58°) на 10—12 час., измеряют окраску не позже, чем через 3 часа при 600 *мμ*; окраска подчиняется закону Бера при 2—25 γ/*мл* I. 2. Водн. р-ры I при pH 7 имеют максимум поглощения при 221 *мμ* и подчиняются закону Бера при 1—15 γ/*мл* I. Описанные методы неприменимы к неочищ. биологич. жидкостям; первый метод применим к р-рам, помещенным при вымывании I из хроматограмм мочи на бумаге. А. З.

22788. Спектрофотометрический метод определения смеси бензола и толуола в воздухе. П ё т р о в с к и й (Spektrofotometryczna metoda oznaczania mieszanin par benzenu i toluenu w powietrzu. P i o t r o w s k i J.), Med. pracy, 1955, **6**, № 3, 149—158 (польск.; рез. русс., англ.)

Метод основан на цветной р-ции Яновского. При взаимодействии в бензольно-ацетоновом р-ре KOH с *м*-динитробензолом и 2,4,6-тринитротолуолом получают окрашенные продукты; максимум поглощения для производного бензола наблюдается при 570 *мμ*, а для производного толуола при 460 *мμ*. 0,2—0,5 *л* анализируемого воздуха просасывают со скоростью 10 *л/час* через склянку Полежаева или Зайцева, содержащие 2 *мл* нитрующей смеси (р-р 10 *г* высушенного при 80° NH_4NO_3 в 100 *мл* конц. H_2SO_4). Склянку выдерживают 45 мин. в масляной бане при 110°. После охлаждения содержимое склянки переносят в делительную воронку с 10 *мл* воды, обмывают склянку тремя порциями воды и промывные воды добавляют к основному р-ру. Приливают 6 *мл* C_6H_6 и перемешивают 2 мин. Водн. слой сливают, а органич. слой промывают 3 порциями (по 10 *мл*) воды. К 3 *мл* бензольной вытяжки добавляют 7 *мл* ацетона и 1 *мл* 70%-ного р-ра KOH, перемешивают 1—2 мин. и выдерживают в темноте 15—30 мин. Верхний слой переносят в кювету и измеряют поглощение р-ра в спектрофотометре или фотометре Пульфриха при 460 и 570 *мμ* с соответствующими фильтрами. Стандартными р-рами служат нитрованные р-ры х. ч. бензола и толуола в лед. CH_3COOH. Калибровочные кривые строят по стандартным р-рам, обработанным в вышеуказанных условиях. Максим. отклонение результатов измерений составляет 6,8%. Ц. Ф.

22789. Фотометрическое определение тиофена в бензоле. Д ж о в а н н и н и (Determinazione fotometrica del tiofene nel benzolo. G i o v a n n i n i E r m i n i o), Ann. chimica, 1953, **43**, № 11, 736—743 (итал.)

Метод основан на образовании комплекса аллоксана с тиофеном. В цилиндр с пришлифованной пробкой емк. 130 *мл* вводят 25 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 25 *мл* 0,05%-ного р-ра аллоксана в H_2SO_4 (0,52 *г* моногидрата аллоксана растворяют в H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и разбавляют до 500 *мл* той же к-той и 1 *мл* бензола, содержащего тиофен, встряхивают 1 мин., выливают в фарфоровую чашку, перемешивают 1 мин. и через 15 мин. фотометрируют (р-р сравнения 1,96%-ный р-р бензола в H_2SO_4, приготовленный аналогично вышеуказанному). Метод применим для определения $\leqslant 10$ *мг* тиофена в 100 *мл*. Л. Я.

22790. Новая реакция фурфурола и сахаров. М а л о в а н (Una nueva reaccion del furfural y de los azucares. M a l o w a n L. S.), Ciencia, 1954, **14**, № 1—3, 18 (исп.; рез. англ.)

Смесь конц. H_2SO_4 с *н*-пропиловым, *н*-бутиловым, *н*-амиловым, изопропиловым или изоамиловым спиртами в отношении 1 : 1 представляет собой реактив, при взаимодействии которого с фурфуролом и сахарами образуются интенсивно окрашенные в-ва. С помощью указанной р-ции обнаруживают 5 γ сахарозы в 2 *мл* р-ра. 1 *мл* изоамилового спирта смешивают с 1 *мл* конц. H_2SO_4 и прибавляют 0,1 *мл* испытуемого р-ра; немедленно появляется красно-фиолетовая окраска, интенсивность которой увеличивается во времени. Описанный метод применен для открытия фурфурола, сахарозы, сорбозы, глюкозы и галактозы. Э. Г.

22791. Определение натриевой соли сахарина титрованием 0,1 н. хлорной кислотой. Д ь е н е ш, В а л и (Szacharinnátrium meghatározása jégecetes 0,1 n perklórsavval. G y e n e s I s t v á n, V á l i A l a j o s), Magyar kém folyóirat, 1955, **61**, № 3, 90—91 (венг.; рез. англ.)

Натриевая соль сахарина разлагается в среде лед. CH_3COOH на *о*-сульфимид бензойной к-ты и CH_3COONa. Ион CH_3COO^- титруется $HClO_4$ в среде лед. CH_3COOH как основание (Markunas P. C., Riddick J. A., Analyt. Chem., 1951, **23**, 337). При употреблении 0,1 н. р-ра $HClO_4$ в лед. CH_3COOH и индикатора кристаллич. фиолетового погрешность определения ±0,5%. Т. Л.

22792. Хроматография и открытие диэтилфосфата изопропил-2-метил-4-окси-6-пиримидина и диэтилтионофосфата изопропил-2-метил-4-окси-6-пиримидина. В и н ь, Т а б о, Ф о н д а р е (Chromatographie et détection du diéthylphosphate d'isopropyl-2 méthyl-4 oxy-6 pyrimidine et du diéthylthionophosphate d'isopropyl-2 méthyl-4 oxy-6 pyrimidine (Note de laboratoire). V i g n e J a c q u e s P a u l, T a b a u R o b e r t L o u i s, F o n d a r a i J o s e p h), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1282 (франц.)

Диэтилфосфат изопропил-2-метил-4-окси-6-пиримидина (I) и диэтилтионофосфат I открывают на бумаге действием иода, в присутствии которого пятна окрашиваются в коричневый цвет Чувствительность р-ции

$10\gamma/см^2$. Диэтилтионофосфат **I** и диэтилфосфат **I** открывают с чувствительностью соответственно 4 и 20 $\gamma/см^2$ действием иодовисмутового реактива (ИВР), который готовят смешением р-ра 0,10 *г* основного нитрата висмута + 10 *г* CCl_3COOH в 20 *мл* воды с р-ром 1 *г* KJ в 10 *мл* воды и разбавлением смеси до 100 *мл*. После обработки ИВР пятна производных **I** окрашиваются в красный цвет. Красные пятна находятся на желтом фоне, который ослабляется после промывания водой. Производные **I** можно также открыть фотографированием при 2537 А. Оба соединения малорастворимы в воде, но хорошо растворимы в органич. р-рителях. Их хроматографирование осуществляют методом распределительной хроматографии на бумаге ватман № 1, пропитанной 2%-ным р-ром силиконовой смазки в петр. эфире. В качестве подвижного р-рителя используют смесь 5 *мл* воды, 3 *мл* спирта и 1 *мл* конц. NH_4OH. Хроматограмму проявляют вышеуказанными реактивами. При использовании соединений, меченных радиоактивными атомами, применяют авторадиографирование. При 20° значения R_f диэтилфосфата **I** и диэтилтионофосфата **I** равны соответственно 0,90 и 0,60. Н. П.

22793. Непрямое комплексометрическое определение аминопиридина и гидразида изоникотиновой кислоты. Будешинский (Indirekte komplexometrische Bestimmung von Amidopyrin und Isonicotinsäurehydrazid. Buděšínský B.), Pharmazie, 1955, **10**, № 10, 597—599 (нем.)

Аминопиридин и гидразид изоникотиновой к-ты осаждают при pH 5—6 избытком CdJ_2 или лучше $Cd(SCN)_2$. Состав осадков отвечает формулам $[(C_{13}H_{17}N_3O)Cd]$-$(SCN)_2$, $[(C_6H_7N_3O)Cd]$ $(SCN)_2$, $[(C_{13}H_{17}N_3O)Cd]J_2$, $[(C_6H_7N_3O)Cd]J_2$. После удаления осадка определяет избыток Cd в р-ре комплексометрически. Таким путем можно определять аминопиридин в присутствии пуриновых алкалоидов, барбитуратов, салицилатов, фенацетина, анеурина, бутазолидина и *n*-сульфаминобензойной к-ты. Гидразид изоникотиновой к-ты более удобно определять этим методом, чем обычным оксидиметрич. методом. В. С.

22794. Определение пенициллина гидроксиламиновым методом. Мёрх (Bestemmelse af penicillin efter hydroxylaminmetoden. Mørch Paul), Dansk tidsskr. farmaci, 1954, **28**, № 8, 157—179 (дат.; рез. англ.)

Исследован модифицированный гидроксиламиновый метод определения пенициллина (**I**) (Boxer G. E., Ewerett P. M., Analyt. Chem., 1949, **21**, 670), основанный на спектрофотометрич. определении окрашенного гидроксамата Fe(3+). В присутствии избытка Fe^{3+} бензгидроксамовая к-та образует монокомплекс, при недостатке Fe^{3+}—равновесную смесь моно-, ди- и трикомплексов. В аналогичных условиях гидроксамовая к-та (соответствующая **I**) образует монокомплекс лишь при недостатке Fe^{3+}, возможно за счет пространственных препятствий. Максимум поглощения монокомплекса — у 490 *мμ*. Опытами подтверждено, что $(P) = k_1^1 E_{490}$ (при постоянных $(Fe)_T$ и (H_3O^+)); $1/E_{490} = k_3 + k_4 \cdot (H_3O^+)$ (при постоянных (P) и $(Fe)_T$); $1/E_{490} = k_5 + k_6/(Fe)_T$ (при постоянных (P) и (H_3O^+)), где (P), $(Fe)_T$ и E_{490} соответственно конц-ия **I**, конц-ия Fe^{3+} и поглощение при 490 *мμ*. Установлено, что уменьшение интенсивности окраски комплекса вызывается лишь восстановлением Fe^{3+} избытком гидроксиламина. Для того чтобы ускорить р-цию образования пенициллингидроксамовой к-ты конц-ия гидроксиламина должна быть $\geqslant 0,5$ н. Вызванное введением пенициллиназы отклонение от закона Бера обусловлено различным объемом испытуемого и контрольного р-ров и собственным поглощением пенициллиназы при 490 *мμ*. Рекомендуется добавлять к испытуемому р-ру непосредственно перед прибавлением Fe^{3+} пенициллиназу. Непосредственно колориметрирование неприменимо для многих препаратов **I**; рекомендуется очистка и обогащение **I** за счет трехступенчатой экстракции: водн. р-р $\xrightarrow[0-5^\circ]{pH_2}$ амилацетат $\rightarrow$ 2%-ный р-р $NaHCO_3$; потери **I** составляют 3% (величину поглощения умножают на 1,03/3). Описанная очистка необходима при анализе бульонной культуры. 5—20 *мл* профильтрованной культуры (10 000—30 000 ед.) смешивают с 20 *мл* воды и 40 *мл* амилацетата. После охлаждения до 0—5° добавляют 20 *мл* глицинового буфера (0°) (45 *г* глицина + 35 *г* NaCl + 50 *мл* конц. HCl на 1 *л*; pH 1,1) и встряхивают 30—60 сек. Органич. фазу сушат 5—10 *г* Na_2SO_4 и фильтруют; 30 *мл* фильтрата встряхивают с 5 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, и 1 *мл* водн. слоя употребляют для колориметрирования. Определение повторяют, пользуясь соответствующим кол-вом культуры, к которой прибавляют 15 000—25 000 ед. Na-соли **I**. 30 *мл* органич. фазы (амилацетат) встряхивают с 10 *мл* 1%-ного р-ра $NaHCO_3$. Конц-ию **I** (*ед/мл*) вычисляют по ф-ле: $x = E_1 \cdot b \cdot c/(2E_2 - E_1)a$, где *a* — кол-во культуры (*мл*) без прибавления и при прибавлении *в мг* Na-соли **I** (*c* ед. на 1 *мг*), E_1 и E_2 — соответственно поглощение без прибавления и при прибавлении Na-соли **I**. Погрешность 1—2%. Расхождение между результатами параллельных определений <2%; добавленный **I** определяют с погрешностью ±3%. Т. Л.

22795. Метод одновременного определения аминокислот с амино- и карбоксильными концевыми группами в пептидах. Шлёгль, Ваверзих (Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der amino-und carboxylendständigen Aminosäure in Peptiden. Schlögl Karl, Wawersich Erich), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 2, 38—39 (нем.)

Метод одновременного определения аминокислот с амино- и карбоксильными концевыми группами в пептидах основан на том, что при нагревании N-карбобензоксипептида (**I**) с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (при 100°, 4—6 час.) **I** расщепляется по пептидной связи, образуя неизменную аминокислоту с концевой карбоксильной группой (**II**), гидразид аминокислоты (**III**) (из срединной аминокислоты) и дигидразид аминокислоты (**IV**), образующийся из к-ты с концевой NH_2-группой (**V**). После удаления избытка гидразина часть смеси обрабатывают C_6H_5CHO или ацетоном при кипячении, превращая **III** и **IV** в соответствующие бензаль- или изопропилиденпроизводные, затем хроматографич. путем выделяют **II**. Оставшуюся часть смеси кипятят 10—20 мин. с водой, причем **IV** превращается в триазин (**VI**) или аминогидантоин (**VII**), который после подкисления извлекают эфиром; в р-ре остается **V**. **VI** или **VII** выделяют хроматографич. путем и обнаруживают после опрыскивания хроматограммы на бумаге 0,1 н. NaOH, сушки при 50—70° и опрыскивания аммиачным р-ром $AgNO_3$ (превращения **VI** и **VII** под действием щелочи в $HOOCHC(NHCONHNH_2)R$, который легко восстанавливает аммиачное серебро). **V** обнаруживается на бумаге и может быть дополнительно идентифицирована после гидролиза с HCl (5 час. при 140—150°) хроматографич. путем в виде свободной аминокислоты. Описанный метод проверен на ряде пептидов: фенилаланилглицине, тирозилглицине, аланилглицине, глутамилглицине, валилглицилглицине, аланиллейцилглицине, лейцилглицилглицине и лейцилглицилфенилаланине. Л. Я.

22796. Определение пиретрина I. Бекли, Гопкинс (Determination of pyrethrin I. Beckley V. A., Hopkins J.), Soap and Sanit. Chemicals, 1954, **30**, № 1, 141—143, 145, 147, 173 (англ.)

При изучении стандартного метода определения пи-

ретрина I с применением фильтрации после подкисления H_2SO_4 для удаления $BaSO_4$ установлено, что получаемые результаты занижены не за счет увлечения хризантемовой к-ты осадком $BaSO_4$, а за счет окклюзии значительной части хризантемовой к-ты хлопьеобразным осадком ряда к-т. Эти к-ты состоят из трех групп, одна из которых растворима в петр. эфире и практически не восстанавливает реактив Дениже. М. П.

22797. **Система последовательного открытия алкалоидов.** **Горный Г. Я.**, Укр. хим. ж., 1955, 21, № 5, 646—654

Разработана система последовательного открытия алкалоидов с использованием р-ций на свободный фенольный гидроксил, метилендиоксигруппу, сложноэфирную группу и алкилоксигруппу. Метод в основном предполагает определение отдельных групп алкалоидов путем последовательного исключения предыдущих групп, так как алкалоиды каждой последующей группы не образуют характерного окрашивания с реактивами предыдущих групп. В пределах каждой группы алкалоиды идентифицируются характерными частными р-циями. Разработанная схема качеств. открытия алкалоидов непосредственно применима для открытия алкалоидов, находящихся в чистом состоянии. Ей должны предшествовать общие р-ции осаждения общеупотребительными реактивами. В. С.

22798. **Разделение креатина и креатинина методом хроматографии на бумаге и количественное определение общего содержания креатинина в пищевых продуктах.** **Аккер, Димайр, Пфейль, Шифнер** (Die papierchromatographische Trennung von Kreatin und Kreatinin und die quantitative Bestimmung von Gesamtkreatinin in Lebensmitteln. Acker L., Diemair W., Pfeil D., Schiffner G.), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 1, 10—14 (нем.)

Разделение креатина (I) и креатинина (II) в пищевых продуктах осуществляют методом хроматографии на бумаге ватман № 1; р-рителем служит смесь C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5). Колориметрич. определение II основано на цветной р-ции II с пикриновой к-той в щел. р-ре. Мешающие в-ва разрушают, добавляя $KMnO_4$ и I переводят в II выпариванием с HCl в течение 2 час. При анализе продуктов с низким содержанием I и II предварительное обогащение осуществляется экстракцией спиртом. К 1%-ному испытуемому р-ру (5—100 γ II) добавляют 1 *мл* 2 н. NaOH и 1 *мл* 1,2%-ного р-ра пикриновой к-ты, через 10 мин. разбавляют 10 *мл* воды и фотометрируют в 10 *мм* кювете с фильтром S 50. Окраска стабильна в течение 2 час. при 20°. Чувствительность р-ции соответствует 5 γ II. К. К.

22799. **Хроматография на бумаге никотина и родственных ему соединений.** **Лейсерсон, Уокер** (Paper chromatography of nicotine and related compounds. Leiserson Lee, Walker Thomas B.), Analyt. Chem., 1955, **21**, № 7, 1129—1130 (англ.)

Улучшение хроматографич. разделения на бумаге родственных никотину соединений (I) достигнуто путем предварительной обработки бумаги ацетатным буферным р-ром с pH 5,6 (II). После такой обработки пятна I приобретают более симметричную форму, а колебания R_f за счет изменения конц-ии I в р-рах уменьшаются. Лист бумаги ватман № 1 (27,5×40 *см*) опрыскивают ~10 *мл* II, который готовят смешением 95 *мл* 0,2 *M* CH_3COOH и 905 *мл* 0,2 *M* CH_3COONa. После высушивания бумаги на воздухе и нанесения по линии старта р-ров 10—50 γ исследуемых в-в лист помещают на 30 мин. в атмосферу, насыщ. парами воды, а затем проявляют в течение 16 час. по восходящему методу C_4H_9OH, насыщенным II при 23°, в закрытом стеклянном цилиндре, содержащем бумажную обкладку, погруженную в II, насыщенный C_4H_9OH (вариант А), или в C_4H_9OH, насыщенный II (вариант Б). Проявленную хроматограмму высушивают на воздухе, опрыскивают 1%-ным спирт. р-ром *n*-аминобензойной к-ты, снова высушивают и, наконец, помещают в сосуд с парами BrCN. I обнаруживаются в виде окрашенных пятен со следующими R_f для вариантов А и (в скобках) Б соответственно: никотирин 0,93 (0,84); оксазин 0,90 (0,85); никотин 0,75 (0,75); никотинамид 0,64 (0,59); метаникотин 0,62 (0,55); анабазин 0,55 (0,51); норникотин 0,41 (0,41); оксиникотин 0,36 (0,33); N-метилмиозмин 0,31 (0,28); никотиновая к-та 0,15 (0,12). А. Г.

22800. **Градиентно-элюционная хроматография на бумаге и ее применение в анализе фенолформальдегидных смол.** **Зичи** (Hígításos papírkromatográfia és alkalmazása fenolformaldehid gyanták vizsgálatára. Zichy Ernő), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 3, 91—92 (венг.; рез. англ.)

Метод основан на вымывании хроматограмм при помощи последовательно разбавляемых р-ров для вымывания. При употреблении смесей ацетон-вода значения R_f группы смолообразователей стремятся к R_f-0 при данных конц-иях ацетона. Пятна остаются на адсорбенте при воспроизводимой крит. конц-ии индивидуальных в-в, являющейся характерной для различных смол. Т. Л.

22801. **Идентификация поливинилиденхлорида и его сополимеров.** **Плейер** (Identification of polyvinylidene chloride and its copolymers. Player J. H.), Analyst, 1955, **80**, № 953, 633 (англ.)

Растворяют 1—2 *г* тонкоизмельченной пробы в 1 *мл* свежеперегнанного пиридина при нагревании, р-р охлаждают и приливают 0,5 *мл* насыщ. р-ра KOH в CH_3OH; в присутствии поливинилиденхлорида появляется темнокоричневая окраска и образуется осадок. Положительный результат для сополимеров получают при соотношениях винилиденхлорида к винилацетату 80 : 20; акрилонитрилу 95 : 5—54 : 46; метилакрилату 90 : 10—80 : 20; метилметакрилату 90 : 10; стиролу 95 : 5; полиэтилену 95 : 5—5 : 95; винилстеарату 90 : 10; изобутену 20 : 80; 2,3-дихлоропропану 80 : 20; аллилхлориду 80 : 20; 1-цианциклогексену 80 : 20; винилхлориду 95 : 5—5 : 95. При капельной пробе к 1 капле пиридина на поверхности анализируемого материала приливают 1 каплю насыщ. р-ра KOH в CH_3OH; через 30 сек. в присутствии поливинилиденхлорида появляется черно-коричневая окраска. Воскообразные в-ва уменьшают интенсивность окраски и увеличивают время ее развития. А. З.

22802. **Методы анализа некоторых новых средств борьбы с вредителями.** **Зутер, Деллей, Мейер** (Analysenmethoden einiger neuer Schädlingsbekämpfungsmittel. Suter R., Delley R., Meyer R.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 3, 173—184 (нем.)

Описан метод анализа препарата диацинона (2-изопропил-4-метил-6-пиримидиловый эфир O, O-диэтилтиофосфорной к-ты) (I), содержащего моно-(II), и дихлорид (III) ди- и моноэтилового эфира тиофосфорной к-ты, 2-изопропил-4-метил-6-оксипиримидин (IV), изопропилметилмеркаптопиримидин (V) и др. При макрометоде I, IV, V титруют $HClO_4$ в р-ре CH_3COOH в присутствии α-нафтолбензеина до перехода окраски из оранжевой в темнозеленую. Эфиры II и III титруют р-ром NaOH в 50%-ном р-ре спирта по метиловому красному. Для определения I, II, III, IV, V можно использовать в качестве р-рителя C_6H_6 и окончить определение спектрофотометрически. При микрометоде I гидролизуют кипячением с конц. к-той, выделившийся H_2S

улавливают 0,5%-ным р-ром $Zn(CH_3COO)_2$. При содержании 200—300 γ **I** к поглотительному р-ру добавляют 0,5 *мл* 1%-ного р-ра хлоргидрата *n*-аминодиметиланилина в HCl (1 : 1) и 0,1 *мл* 2%-ного р-ра $TeCl_3$. Смесь встряхивают и спектрофотометрируют при 670 *мμ*. Для анализа хлорбензилата (технич. этилового эфира 4,4'-дихлорбензиловой к-ты) (**VI**), загрязненного этиловым эфиром дихлорбензиловой к-ты макрометодом к 3—4 *г* **VI** добавляют по каплям 5 *мл* ацетилирующей смеси (50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 10 капель конц. H_2SO_4). Через 1 час избыток $(CH_3CO)_2O$ разлагают 70 *мл* воды и титруют CH_3COOH р-ром NaOH. При микрометоде продукт экстрагируют эфиром и к р-ру остатка в ацетоне добавляют спирт. р-р щелочи. Неомылившийся продукт экстрагируют петр. эфиром. Жирные к-ты осаждают в форме Ва-солей. Дихлорбензиловые к-ты экстрагируют эфиром, нитруют и полученный тетранитродихлорбензофенон экстрагируют C_6H_6 и добавляют CH_3ONa. Окрашенный р-р колориметрируют при 590 *мμ*. Для анализа изолана (технич. 1-изопропил-3-метилпиразолил-(5)-диметилкарбамината). Макрометодом продукт омыляют (15 мин.) HCl (1 : 4); образуются изопропилметилпиразолон, диметиламин и CO_2. Отгоняют $(CH_3)_2NH$ в приемник с 0,1 н. H_2SO_4. Микрометод основан на колориметрич. определении $NH(CH_3)_2$, образующегося при омылении, на основе р-ции $2\ NH(CH_3)_2 + 2CS_2 + Cu^{2+} \rightarrow [(CH_3)_2NCSS]_2Cu + 2H^+$. Г. К.

22803. Каталог инфракрасных спектров 20-изосапогенинацетатов. Эдди, Барнс, Фенске (Catalog of infrared spectra of 20-isosapogenin acetates. Eddy C. Roland, Barnes Mary-Anne, Fenske Charles S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1067—1069 (англ.)

Представлены спектры (в области 650—1400 $см^{-1}$) ацетатной формы десяти 20-изосапогенинов, приготовленных путем обработки псевдосапогенинов слабой к-той. Р-рителем служил CS_2. Полосы расположены при 785—788, 860—862, 895—897, 919—922 и 1073—1076 $см^{-1}$; они сдвинуты относительно полос *н*-сапогенинов. Каждое из исследованных соединений может быть легко идентифицировано по форме кривой поглощения в области 1000—1100 $см^{-1}$. Р. В.

См. также: Элементарный органич. анализ 7380Бх. Хроматография 22225; 5333Бх. Др. вопр. 21970, 22260

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ. КОНСТРУКЦИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ

22804. Точное измерение времени. Смит (Precision measurement of time. Smith H. M.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 6, 199—204 (англ.)

Обзор современных методов. Библ. 12 назв. Г. Т.

22805. Лабораторные насосы переменного тока для жидкого металла. Уотт (A. C. Liquid metal pumps for laboratory use. Watt D. A.), Atomic Energy Res. Establ. Repts, 1953, № 1089, 7—23 (англ.)

Описаны два типа электромагнитных однофазных насосов переменного тока для жидких металлов: насос, основанный на реактивном рассеянии и комбинация насоса с трансформатором. Приведены эксперим. результаты перекачивания жидкого сплава Na и K при т-рах $< 70°$. Показано, что насос с трансформатором является более эффективным. Насос с одним витком вторичной обмотки трансформатора имеет максим. к. п. д. 11%. Производительность 38 *л/мин* при напоре ~ 1 *ат*; потребление энергии 650 *вт*. Максим. напор ~ 2 *ат*. И. Л.

22806. Атомный водород в исследовательских лабораториях. Бойд, Туидди (Atomic hydrogen in the research laboratory. Boyd R. L. F., Twiddy N. D.), Electronic Engng, 1954, **26**, № 312, 78—79 (англ.)

Описана атомно-водородная горелка, в которой диссоциация H_2 на атомы происходит в коронном разряде электрода, питаемого током с частотой 100 *Мгц*. Источником ВЧ-тока служит генератор мощностью 1 *квт*, нагруженный $^1/_4$-волновой коаксиальной линией. Центральный электрод линии сделан из трубки, заканчивающейся насадкой с небольшим отверстием, сквозь которое проходит электрод (W-стержень диам. 1 *мм*), образующий собственно горелку. Горелка помещена в защитную камеру (ЗК), представляющую собой короткий металлич. цилиндр диам. 200 *мм*, в крышке которого сделано окошко из слюды. Для охлаждения ЗК снабжена водяной рубашкой. H_2, поступающий по центральной трубке линии, выходит в зоне коронного разряда через отверстие насадки вокруг W-электрода, диссоциирует и, выйдя из зоны разряда, образует пламя горелки. Благодаря охлаждению электрода поступающим H_2 срок службы первого практически неограничен. Для удобства работы в ЗК через шаровые шарниры введены два простых манипулятора. Т-ра и величина пламени регулируется в широких пределах мощностью генератора. Описанный прибор позволяет, напр., расплавить Мо-стержень диам. 5 *мм*, спаять W-проволоки диам. 0,4 *мм* или очистить от окислов сетку из Мо-проволоки диам. 0,025 *мм*. А. С.

22807. Автоматические записывающие аналитические весы. Кол, Мак-Калли (An automatic recording analytical balance. Caule E. J. McCully G.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 1, 1—11 (англ.)

Описано электрич. устройство, позволяющее превратить без переделки любые весы (аналитич., торзионные, пружинные) в автоматические с записью изменения веса во времени. Устройство состоит из двух электромагнитных катушек (K_1, K_2), электронной схемы и самопишущего гальванометра. K_1 короткозамкнутая, подвешивается к коромыслу вместо чашки, а K_2 укрепляется неподвижно под K_1. K_2 является одним из плеч моста переменного тока (700 *гц*). Первоначальный вес исследуемого образца уравновешивается противовесом, а дальнейшее изменение веса образца уравновешивается силой магнитного взаимодействия между K_1 и K_2. При изменении веса образца изменяется расстояние между катушками. Это приводит к изменению их суммарного индуктивного сопротивления и разбалансированию моста. Ток, возникающий в разбалансированном мосте, воздействует на электронную схему, которая соответственно изменяет напряжение, питающее мост, а следовательно, и ток, протекающий через K_2, и тем самым автоматически уравновешивает весы и мост. Мерой изменения веса образца служит напряжение питания моста, записываемое самопишущим гальванометром. В качестве примера использования описанных весов приведена кривая кинетики поглощения паров воды хлористым кальцием (1 *г* $CaCl_2$ поглотил из воздуха за 18 час. ~ 220 *мг* воды). А. С.

22808. Поправки на потерю веса в воздухе для коромысловых весов с механическим устройством для накладывания разновеса. Ульбрихт (Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt-und Neigungsgewichtseinrichtungen. Ulbricht Hans), Z. analyt. Chem., 1955, **145**, № 3, 161—175 (нем.)

Рассмотрены конструктивные особенности коромысловых весов с механич. устройством для подачи разновеса и влияние конструкции на величину поправок на потерю веса в воздухе. Предлагаются ф-лы для расчета поправок при равноплечих и неравноплечих весов в следующих случаях взвешивания: 1) без наклона коромысла, 2) с наклоном коромысла и 3) с наклоном коромысла и накладыванием разновеса. Показано, что влияние конструктивных особенностей следует учитывать не только для аналитич., но и для менее точных взвешиваний. Напр., в случае 3 при взвешивании 100 *г* различие в поправках для равноплечих и неравноплечих весов составляет 75,5 *мг*. И. Л.

22809. Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. Калинин С. К., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 42—44

Атлас содержит подробный спектр Fe в области 3700—9100А, снятый на спектрографе ИСП-51 при возбуждении активированной дугой переменного тока и искровым генератором ИГ-2. На спектрограммах Fe отмечено положение наиболее чувствительных линий ряда элементов. Использование предлагаемого атласа существенно облегчит проведение качеств. и полукачеств. спектрального анализа на Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Al, Tl, Cr, Pb, Nb и другие элементы, чувствительные линии которых расположены в видимой и ИК-областях спектра. В. Л.

22810. Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия. Обзор. Инн (Vacuum ultraviolet spectroscopy. A review. Inn Edward C. Y.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 2, 65—87 (англ.)

Обзор эксперим. методов и техники в вакуумной УФ-спектроскопии. Описаны последние усовершенствования решетчатых монохроматоров, источников непрерывного спектра и фотомультиплетных детекторов. Описаны методы колич. абсорбционной спектрометрии и измерения ионизационных потенциалов и фотоионизации молекул. Указана возможность применения вакуумной УФ-спектроскопии для решения проблем строения молекул, твердых тел и изучения верхних слоев атмосферы. Библ. 86 назв. Е. М.

22811. Призменные спектроскопы и спектрографы. I. Общие положения. II. Приборы и их применение. Прёйсс (Prismen-Spektroskope und-Spektrographen. I. Allgemeines. II. Geräte und Anwendungen. Preuβ Ekkehard), Arch. techn. Messen, 1953, № 205, 45—48; № 206, 71—72 (нем.)

Сообщение I. Приведены основные теоретич. положения, общие принципы конструкции и применения спектральных призменных приборов в спектроскопии.

Сообщение II. II. Рассмотрены конструкции карманного спектроскопа с призмой прямого зрения (Амичи), стилоскопа Фюсса и некоторых широко распространенных спектрографов. Указаны области применения рассмотренных приборов. К. П.

22812. Стигматический спектрограф с плоской решеткой и с отделением порядков. Джаррелл (Stigmatic plane grating spectrograph with order sorter. Jarrell Richard F.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 4, 259—269 (англ.)

Описан спектрограф с плоской диффракционной решеткой, обладающий разрешающей способностью >300 000 при дисперсии 0,2 *А/мм*. Прибор состоит из кварцевого спектрографа Хильгера, используемого для предварительного разложения, и спектрографа с решеткой (схема Эберта). Спектр предварительного разложения расположен перпендикулярно входной щели прибора с решеткой. Диффракционные решетки (300—600 *штрихов/мм*) располагаются под большими углами (до 50—70°). Такое расположение дает возможность разделять спектры высоких порядков: расстояние на фотопластинке между спектрами различных порядков от 0,7 *мм* в УФ-области в 25-м порядке до нескольких *мм* в низких порядках. Приведена кривая фотометрирования линии Hg 2537 А. Хорошо разрешаются пять компонент, в том числе линии, отстоящие на 0,010 А. Е. П.

22813. Кварцевый призменный спектрограф в качестве анализатора для поляризованного света. Вольф, Грисбах (Der Quarz-Prismenspektrograph als Analysator für polarisiertes Licht. Wolf Hans Christoph, Griessbach Dieter), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 8, 206—207 (нем.)

Описано применение кварцевого призменного спектрографа (КПС) в качестве анализатора для поляризованного света. Коллиматорная линза КПС из кристаллич. кварца поворачивает плоскость колебания падающего света (если луч параллелен оптич. оси). Благодаря вращательной дисперсии свет различных длин волн вращается различно. В таком случае степень отражения является функцией относительного положения плоскости колебания падающего света и плоскости падения. Пропускаемость КПС с оптикой из кристаллич. кварца является периодич. функцией длины волны. Непрерывное излучение ксеноновой лампы высокого давления проходит через призму Глана и падает на щель КПС. На фотопластинке в плоскости изображения получают вместо непрерывного излучения ксеноновой лампы, интенсивность которой уменьшается с уменьшением длины волны, непрерывное излучение с периодич. распределением интенсивности. Число максимумов и минимумов в данном интервале длин волн пропорционально толщине линзы. Последняя может быть рассчитана с помощью известной величины вращательной дисперсии для кварца. В данной работе применялась линза толщиной 10 *мм*. В КПС с достаточно толстой коллиматорной линзой и сильным селективным рассеянием в призме, описанный эффект можно использовать для определения плоскости поляризации падающего света. Е. М.

22814. Новый источник света с ксеноновым наполнением для вакуумной ультрафиолетовой области. Уилкинсон, Танака, (New xenon-light source for the vacuum ultraviolet. Wilkinson P. G., Tanaka Yoshio), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 5, 344—349 (англ.)

Описывается новый источник света, испускающий интенсивный сплошной спектр в области 1500—2250 А. Этот источник представляет собою пирексовую безэлектродную разрядную трубку простой конструкции, наполненную ксеноном при давл. 50—350 *мм* рт. ст. Трубка снабжена флюоритовым окошком и может быть отпаяна от вакуумной системы. Разряд возбуждается микроволновым излучением с частотой 2450 *Мгц*. Авторы считают, что возникновение континуума обусловлено главным образом излучением молекул ксенона при переходе ${}^3\Sigma_u^+ \to {}^1\Sigma_g^+$ и в некоторой степени—при переходе ${}^1\Sigma_u^+ \to {}^1\Sigma_g^+$. Описываемый источник света использовался при фотографировании спектра поглощения молекулы кислорода в 1-м порядке вакуумного спектрографа с 21-футовой вогнутой диффракционной решеткой. Репродукции спектрограмм приведены в работе. Т. М.

22815. Спектроскопические следствия изменения газовой среды в случае угольной дуги и высоковольтной искры. Шёнтаг (Die spektrographischen Folgen der Variation des Entladungsgases beim Koh-

lebogen und Hochspannungsfunken. S c h ö n t a g A.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 376—389 (нем.; резюме англ., франц.)

Исследован разряд угольной дуги и высоковольтной искры в атмосфере газов: воздух, N_2, O_2, H_2, CH_4, Ar, CO_2, He. Разряд угольной дуги, осуществляемый в кварцевой кювете, наполненной газом, не содержащим N_2, приводит к исключению полос CN в спектре дуги. Сильную зависимость интенсивности спектральных линий отдельных элементов от рода газа автор объясняет хим. р-циями в разрядном пространстве. Показано, что более точные данные анализа в искровом разряде получаются при исключении влажности из атмосферы газов. Результаты исследования показывают сильную зависимость разработки материала угольных электродов от реакционной способности газа. В. Л.

22816. **Записывающие устройства для спектрофотометра Бекмана (модель DU). Ройер, Лоуренс Кодама, Уоррен** (Manual and continuous recording attachments for the Beckman model DU spectrophotometer. R o y e r G. L., L a w r e n c e H. C., K o d a m a S. P., W a r r e n C. E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 501—506 (англ.)

Предложены два различных записывающих устройства для спектрофотометра Бекмана (модель DU). Одно из них позволяет получить на бумаге не сплошную кривую пропускания, а отдельные точки этой кривой, соответствующие тем длинам волн, при которых производятся измерения. Для осуществления записи этим способом к спектрофотометру присоединяется несложный передаточный механизм, связывающий движение барабана длин волн и лимба, по которому отсчитывается пропускание, с перемещением пера по бумаге. Приведена фотография описываемого механизма. Второе устройство, позволяющее автоматически получить сплошную кривую пропускания, имеет лишь монохроматор и источник света от прибора Бекмана, а камера для кювет и вся электрич. часть заменяются новым устройством. Свет, выходящий из щели монохроматора Бекмана, прерывается с частотой 60 *гц*, разделяется на два параллельных пучка, один из которых проходит через кювету с исследуемым образцом, другой через кювету со стандартом в-вом. Длина поглощающих столбов до 10 *см*. После кювет, каждый из пучков попадает на свой фотоумножитель и усилитель, связанный с самописцем. Перемещение бумаги связано с вращением барабана длин волн монохроматора. Приведены фотография, блок-схема регистрирующего устройства и схемы отдельных его узлов (питание, усилитель сигналов, усилитель, связанный с пером и механизмом раскрытия щели). С помощью описываемого устройства можно получить кривую поглощения для области 220—385 *мμ* за время от 80 сек. до 14 мин. Разрешающая сила прибора в УФ-области превосходит разрешающую силу спектрофотометра Бекмана. Приведены несколько кривых поглощения, полученных на описываемой установке, и данные по испытанию ее линейности и стабильности. Т. М.

22817. **Спектроскопия высокой разрешающей силы в области 3—5 микрон при помощи малого спектрометра с решеткой. Лорд, Мак-Каббин** (High-resolution spectroscopy in the 3—5 micron region with a small grating spectrometer. L o r d R. C., M c C u b b i n T. K., Jr), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 6, 441—446 (англ.)

Решетка Боша и Ломба с 150 линиями на 1 *мм* была установлена на монохроматор Перкин — Эльмер модель 99 с двойным ходом луча. Применяя в качестве детектора сернотеллуровое фотосопротивление и Ge-фильтр с селеновым покрытием для устранения высших порядков, авторы получили в области 3—5 μ разрешение лучше 0,3 $см^{-1}$. Волновые числа определены с точностью до 0,1 $см^{-1}$, причем калибровка производилась по высшим порядкам атомных линий Ar и Ne. Достигнутая точность измерений позволила показать наличие в опубликованных данных относительно спектров CH_4 и CO_2 ряда случайных ошибок. На приборе легко разрешается тонкая ротационная структура циклопропана и циклопропана-d_6, причем значение расстояния $C - C$ оказывается равным 1,524±0,014 A. Подробно описаны переделки в монохроматоре, процессы юстировки и калибровки прибора. В. Д.-К.

22818. **Механический вычислитель для внесения поправки на фон в спектрографическом анализе. Мак-Кензи, Палм** (A mechanical calculator for background correction in spectrographic analysis. M c K e n z i e R. M., P a l m A. W.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 1, 38—40 (англ.)

Вычислитель состоит из двух концентрич. дисков со шкалами, на которые нанесены логарифмы интенсивности. Логарифм интенсивности фона устанавливается на внутренней шкале и диск вращается до тех пор, пока логарифм интенсивности фона не совпадет с логарифмом интенсивности линии фона на внешней шкале. При этом стрелка, находящаяся на внутренней шкале, укажет на внешней шкале исправленный на фон логарифм интенсивности линии. Е. М.

22819. **Неполяризующий световой модулятор для регистрирующего спектрофотометра фирмы «Дженерал Электрик». Атертон** (A nonpolarizing light modulator for the General Electric recording spectrophotometer. A t h e r t o n E.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 2, 130—131 (англ.)

Для устранения ошибок в измерениях вследствие нагрева поляризующей призмы Рошона в регистрирующем спектрофотометре фирмы «Дженерал Электрик» была применена модуляция световых пучков вращающимся диском — обтюратором. Для уменьшения нежелательных колебаний суммарной интенсивности обоих пучков с частотой модуляции прорези на диске выполнялись в виде дуг, более длинных, чем изображение щели. Диск располагался так, чтобы эти изображения оказались параллельными вертикальной касательной к окружности диска. Лучшие результаты дала модуляция с помощью полого вращающегося цилиндра с длинными вырезами прямоугольной формы на боковой поверхности. Применение механич. модулятора вместо призмы Рошона уменьшило рассеянный свет от необыкновенного луча и позволило исследовать анизотропные образцы. В. Д.-К.

22820. **Простое приспособление к спектрофотометру Бекмана модели DU для его использования в качестве спектрофлуориметра. Горналл, Калант** (Simple adaptation of the Beckman DU spectrophotometer as a spectrofluorometer. G o r n a l l A l l a n G., K a l a n t H a r o l d), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 474—475 (англ.)

К спектрофотометру Бекмана (Модель DU) изготовлено простое приспособление, позволяющее изучать спектры флуоресценции при обратном (по сравнению с обычным) ходе лучей в монохроматоре. Кювета с исследуемым р-ром помещается перед щелью монохроматора так, что излучение флуоресценции попадает на верхнюю часть щели. Пройдя через монохроматор в обратном направлении, свет из нижней части щели попадает на зеркало, отражающее его на фотоэлемент. Возбуждающее излучение с помощью спец. зеркала направляется через кювету вертикально снизу. Приведены снимки приспособлений и примеры полученных спектров флуоресценции. В. Д.-К.

22821. **Монохроматор переменного света для спектральных линий от рассеянных источников света. Эгартнер, Пипенбринк, Майер-Лейбниц** (Ein Wechsellichtmonochromator für

Spektrallinien von ausgedehnten Lichtquellen. Ehgartner G., Piepenbrink W., Maier-Leibnitz H.), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 246—253 (нем.)

Прибор позволяет регистрировать спектры слабых рассеянных источников света (ИС), напр. ночного неба. На фотопластинке получают полосы интерференции от монохроматического ИС. Проявленную фотопластинку помещают снова в прибор и приводят в качание с частотой 20 качаний в 1 сек. с определенной амплитудой. Исследуемый свет, проходя пластинку, преобразуется в переменный, регистрируемый фотоэлементом или фотоумножителем. Прибор регистрирует только линейчатые спектры с миним. интенсивностью 10^5 *квант/см²сек* на единицу телесного угла. Приведен упрощенный расчет максимумов и минимумов на регистрационной кривой в зависимости от отношения длин волн исследуемого и монохроматичного ИС. Приведены данные, полученные от спектра Cd-лампы. А. Л.

22822. **Дальнейшие исследования в области техники количественного спектрального анализа изотопов лития. Уэрнер, Смит, Овеншайн, Рудолф, Мак-Налли** (Further investigations in the spectro-isotopic assay technique for lithium. Werner G. K., Smith D. D., Ovenshine S. J., Rudolph O. B., McNally J. R., Jr), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 3, 202—205 (англ.)

Произведен колич. анализ изотопного состава Li при помощи спектрографа высокой разрешающей способности. Отдельные линии изотопов Li^6 и Li^7 в области 6707 A, сдвинутые на 0,16 A, разделяются системой зеркал и регистрируются при помощи фотоумножителей. Описано устройство полой разрядной трубки с навеской $Li(SO_4)_2$, наполненной He. Ошибка в определении содержания Li^6 в образце, содержащем 30% Li^6, составляет $\pm 0,46\%$, а в образце с содержанием 15% Li^6 $\pm$ 1,3%. В. Л.

22823. **Измерение рассеянного света в монохроматоре. Притчард** (Measurement of stray light in a monochromator. Pritchard Benjamin S.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 5, 356—360 (англ.)

Рассматриваются причины, вызывающие появление рассеянного света в монохроматорах: многократное отражение между оптич. частями прибора, механич. дефекты линз, зеркал, призм и решеток, неполное разрешение спектра и флуоресценция частей монохроматора. Для уменьшения ошибок, связанных с рассеянным светом, предлагается пользоваться таблицами рассеяния света монохроматорами (составленными автором), использовать при измерении одновременно с исследуемым образцом эталон, спектрально подобный исследуемому, и вводить фильтры, изолирующие исследуемую область от остального спектра. Е. П.

22824. **Фотометрическая титровальная установка для спектрофотометра Бекмана модель DU. Клингман, Хукер, Банкс** (Photometric titration assembly for Beckman model DU spectrophotometer. Klingman Donn W., Hooker Donald T., Banks Charles V.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 572 (англ.)

Описано приспособление для спектрофотометра Бекмана модель DU для фотометрич. титрования. Под стаканом с исследуемым объектом помещается магнитная мешалка, а над стаканом держатель с бюреткой. Приспособление не требует никаких изменений в приборе, кроме сверления нескольких отверстий, размер и местоположение которых указаны. Е. П.

22825. **Реле времени для спектрального анализа. Ломберт М. И., Петрухин М. Е.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1251—1252

Описывается электромеханич. реле времени для спектрального анализа более простое, чем аналогичное устройство фирмы Цейсс. Реле включает генератор, по прошествии заданного времени открывает затвор, установленный перед щелью спектрографа, а после окончания экспозиции автоматически выключает генератор. Реле позволяет регулировать время обжига и экспозиции в пределах 12 сек. —4 мин. с ошибкой в 1—2 сек. Приведена электрич. схема реле и эскиз механич. устройства для контроля времени. Л. А.

22826. **Приспособление, позволяющее исследовать жидкостные пленки с помощью спектрофотометра Бекмана модели DU. Мак-Эйди, Николс** (An attachment to permit the examination of liquid films by a Beckman model DU spectrophotometer. McAdie H. G., Nicholls R. V. V.), J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, № 9, 767—768 (англ.)

Описано устройство, устанавливаемое перед щелью спектрофотометра и состоящее из зеркала, наклоненного под углом 45°, над которым монтируется держатель горизонтальной кварцевой пластинки. Для исследования спектров поглощения жидкости наносятся на кварцевую пластинку (30 × 40 × 2 *мм*) в виде пленок толщиной до 5 *мμ*. К. П.

22827. **Барабанное приспособление к отсчетному микроскопу для непосредственного отсчета длин волн спектральных линий. Кларк** (A drum attachment to a travelling microscope for direct wavelength reading of spectral lines. Clarke S. A.), Spectrochim. acta, 1955, № 1, 64 (англ.)

Описано приспособление к отсчетному микроскопу, позволяющее непосредственно отсчитывать на фотоспектрограммах длины волн, соответствующие определенным спектральным линиям (для данного спектрографа) с помощью указателя, прикрепленного к штативу микроскопа и барабана, перемещаемого синхронно со штативом. Длины волн нанесены на шкалу, обернутую вокруг барабана. Л. Б.

22828. **Новые систематические наблюдения за процессами «обыскривания». Кайзер, Розендаль** (Neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge. Kaiser H., Rosendahl F.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 265—277 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведен обзор о процессах «обыскривания» пробы. Особенное внимание уделяется «закону площадей» кривых обыскривания и статистич. распределению искр. С помощью автоматич. регистрирующего спектрометра показано, что при известных условиях результаты измерений могут быть хорошо воспроизводимы. Рассматривается влияние т-ры и формы электродов на точность спектрохим. анализа. При исследовании поведения электродов из Be-бронзы с содержанием Be∼2% обнаружено новое явление значительного периодич. колебания отношения интенсивности в ходе длительного обыскривания. Эти колебания прекращались при обдуве искрового промежутка азотом, но не исчезали при обдуве сжатым воздухом. Повидимому, это явление связано с периодич. процессом окисления и активирования поверхностей электродов, как это было обнаружено для электродов в жидком электролите (Bonhoeffer K. F., Franck U. F., Z. Elektrochem., 1951, 55, 180). В. Д.-К.

22829. **Новейшие достижения в выполнении приборов, предназначенных непосредственно для анализа. Мак** (Récents développements dans la réalisation d'appareils destinés a l'analyse directe. Macq C.), Rev. univers. mines, 1955, **11**, № 2, 76—81 (франц.)

Описан спектрограф с вогнутой диффракционной решеткой (радиус кривизны 1999,5 *мм*, размер 50×80 *мм*) с числом штрихов 981,8 на *мм*, смонтированный

по схеме Пашена-Рунге (круг Роуленда). Прибор предназначен для колич. анализа в промышленности в области 2000—9000 А. В схеме осуществлено электронное управление дугой высокого напряжения (15 000 *в*) и фотоэлектрич. регистрация спектров. Возможна одновременная регистрация двух спектров; в первом порядке на фотопластинку и во втором порядке фотоэлектрически. Е. П.

22830. Рентгеновская камера для микроанализа. Хамош (An X-ray microanalyzer camera. Hamos L. v.), Acta polytechn. Ser. Phys., 1953, **2**, № 7, 1—68 (англ.)

Подробно рассмотрена теория рентгеновского спектроскопа, основанного на свойстве цилиндрически изогнутой кристаллич. поверхности давать истинное изображение слоев, отражающих монохроматич. лучи. Рассматривается теория образования изображения и его интенсивность в зависимости от хим.состава данного объекта. Описанный прибор, построенный на этом принципе, назван автором рентгеновской камерой для микроанализа. В эксперим. части приведены примеры работы с прибором и даются типичные его применения: определение толщин поверхностных слоев толщиной 0,2—3 μ без их разрушения, микроанализ сплавов (объем образца может быть порядка 10^{-8} *см*^{3}) и топографич. анализ поверхностей — «хим. карта» конц-ий элементов. Кроме того, описанный прибор в комбинации с самобалансирующим устройством пригоден для быстрой оценки данных флуоресцентного анализа. Проведено сравнение описанного метода с другими методами рентгенотехники. См. также РЖХим, 1955, 29336. А. С.

22831. Рентгеновский спектрометр с изогнутым кристаллом и поворотным механизмом на роликовых подшипниках. Мур (A bent crystal X-ray spectrometer with roller bearing rotation mechanism. Moore H. R.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 8, 324—325 (англ.)

Предложен вакуумный спектрометр с изогнутым кристаллом и закрепленным источником излучения. Кристалл (R = 50 *см*) и плоская фотопластинка могут вращаться независимо вокруг общей оси. При использовании кристалла мусковита прибор позволял исследовать длины волн 5—19 А при дисперсии 0,037 А/*мм* для длины волны 15 А. Механизм вращения помещен в вакуум. В поворотном механизме использованы конич. роликовые подшипники, которые смазывались вакуумной смазкой. Установка кристалла и пластинки производится по нониусу, имеющемуся в поворотном механизме. А. Б.-З.

22832. Гравитометр для быстрого определения плотности твердых тел. Липсон, Сайа, Розенталь (Gravitometer for rapid density measurement of solids. Lipson S., Saia A., Rosenthal H.), ASTM Bull., 1955, № 205, 60—63 (англ.)

Описан гравитометр для быстрого измерения плотности твердых тел с точностью ±0,02 *г/см*^{3}. Исследуемый образец помещается в сосуд, наполненный вначале тяжелой, а затем легкой жидкостями, причем плотность исследуемого в-ва должна лежать между значениями плотностей этих жидкостей (для Al в качестве таких жидкостей взяты: Hg и этиловый спирт). Сосуды имеют наклонные трубки со шкалами, по которым отсчитывается изменение уровня жидкости. Значение плотности вычисляется по ф-ле: $D = BK_0/A + K_1$, где B и A — изменения в уровнях тяжелой и легкой жидкостей соответственно, K_0 — разность значений плотностей жидкостей и K_1 — плотность легкой жидкости. Прибор использовался для исследования абсорбции газов Al-сплавами. А. Б.-З.

22833. Модифицированный аппарат для измерения набухания полимерных пленок в растворителях. Стоулоу (A modified apparatus for measuring the swelling of polymer films in solvents. Stolow N.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 11, 416—420 (англ.)

Описан аппарат для точных измерений набухания полимерных пленок в органич. р-рителях при различных т-рах и условиях течения. Аппарат основан на принципе вискозиметра с параллельными пластинами и является усовершенствованием аналогичного прибора Льюиса и Сопера (Lewis E. J., Soper A. K., J. Scient. Instrum., 1950, **27**, 242). Приведено подробное описание аппарата. Принцип его действия заключается в следующем. Скорость пропускания через прибор жидкости или газа Q (*см*^{3}/*сек*) зависит от вязкости, величины зазора между пластинами h и эффективного давления H, под которым жидкость (или газ) проталкивается через систему. В теоретич. части статьи выведены ф-лы, связывающие h и H при заданном Q. Приведены семейства кривых $H—h$ при различных значениях параметра $Q = Q_0$ для N_2, CCl_4, H_2O и ацетона. Эксперим. точки для этих в-в хорошо ложатся на теоретич. кривые, за исключением случаев турбулентного течения. Набухание пленки, нанесенной на нижнюю пластину вискозиметра (обычно на стеклянной подложке), равносильно уменьшению зазора h. Поэтому пропускание через прибор тока азота при постоянном H или Q является надежным и безвредным для пленки способом измерения ее набухания. В соответствии со сказанным, если H неизменно, набухание приводит к уменьшению Q. Увеличивая с помощью микрометрич. системы (точность 0,2 μ) зазор, можно восстановить исходное значение Q. Соответствующее ему смещение верхней пластины равно увеличению толщины пленки за счет набухания. Этот же принцип может быть применен к измерениям десорбции с набухших пленок. С. Ф.

22834. Простое приспособление для сублимации. Вукчевич-Ковачевич (Jednostavna sprava za sublimaciju. Vukčević-Kovačević V.), Farmac. glasnik, 1954, **10**, № 11, 468—471 (хорв.,; рез. англ.)

Предложено простое приспособление для сублимации, позволяющее получить хорошо образованные кристаллы. Приспособление представляет собой горизонтально укрепленную стеклянную пробирку (160 × 16 *мм*), имеющую на расстоянии 2 *см* от открытого конца полусферич. углубление диам. 15 *мм*. В-во помещают в углубление в таком кол-ве, чтобы его поверхность не выступала над окружающими стенками, и закрывают отверстие трубки часовым стеклом. Испарение в-ва ведут периодич. нагреванием. На стенках вокруг углубления образовываются кристаллы. Время от времени отверстие пробирки приоткрывают, что способствует росту кристаллов. Таким путем были получены хорошо образованные кристаллы кофеина, салициловой и бензойной к-т и нафталина. Н. Л.

22835. Улучшение качества оптических систем. II. Цирклер, Эйлер (Die Vergütung optischer Systeme. II. Cirkler Werner, Euler Joachim), Phys. Bl., 1954, **10**, № 4, 158—166 (нем.)

Обзор, посвященный получению оптич. тонких пленок в 1/2 и 1/4 длины волны. Рассмотрены следующие методы нанесения слоев: испарение в вакууме, центрифугирование, осаждение из газовой фазы и хим. обработка поверхности стекла. Библ. 27 назв. С. Ф.

22836. Флуоресцентная микроскопия. Кинг (Fluorescence microscopy. King J.), Research, 1955, **8**, № 5, 191—199 (англ.)

Описан ряд способов видоизменения обычных микроскопов для целей флуоресцентной микроскопии. Видоизменения относятся в основном к осветительной системе микроскопа, делая ее пригодной для освещения объекта УФ-светом. В качестве источника УФ-света

используется ртутная лампа высокого давления, электрич. дуга с кадмиевыми или угольными электродами. Выделение необходимой области УФ-излучения осуществляется с помощью стандартных стеклянных фильтров или р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1%-ном р-ре H_2SO_4. Приводятся результаты ряда работ в области биохимии, биологии с применением флуоресцентной микроскопии. В. Л.

22837. Низкотемпературный микроскоп для металлических образцов. Халл, Гарвуд (A low-temperature microscope stage for metal specimens. Hull D., Garwood R. D.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 6, 232—233 (англ.)

Проведено усовершенствование низкотемпературного (0°) микроскопа, описанного ранее (Greninger, Moradian, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs, 1938, **128**, 337). Образец помещается в прорезь медного стержня, охлаждаемого льдом. Пространство около объектива и образца закрывается резиновой оболочкой, внутри которой пропускается сухой воздух для предохранения образца и объектива от появления на них инея. Т-ра измеряется термопарой. А. Б.-З.

22838. О поляризационной призме из азотнокислого натрия и поляризационной пластинке рассеивающего типа. Ямагути (On a sodium nitrate polarization prism and a polarization plate of a scattering type. Yamaguti Tasaburô), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 3, 219—221 (англ.)

Вместо сложного в изготовлении поляризатора из азотнокислого натрия, действующего по принципу полного отражения, предложены две новых поляризационных призмы с тонкими пластинками из азотнокислого натрия. Один из поляризаторов состоит из двух призм (стекло SK-5, угол 23°), между которыми помещается полированная пластинка азотнокислого натрия. Коэфф. преломления SK-5 1,5889, а азотнокислого натрия для обыкновенного луча 1,5854 и для необыкновенного 1,3369; угол между выходящими лучами 15° 36′. Размер пластинки 32×10×1,3, а всего анализатора 10×12×35 *мм*. Во втором анализаторе рассеивающего типа призмы из SK-5 приклеены к двум пластинкам SK-5 35×35×1,4 *мм*, обработанным карборундом и склеенным расплавленным азотнокислым натрием. Пластинки склеивались с призмами канадским бальзамом. Е. П.

22839. Новый распылитель для пламенного фотометра. Штраубель (Ein neuer Zerstäuber für das Flammenphotometer. Straubel H.), Exptl Techn. Phys., 1955, **3**, № 2, 89—93 (нем.)

Р-р распыляемого в-ва поступает через капилляр и распыляется в зоне воздушной струи горелки под действием сильно неоднородного электрич. поля. Поле создается напряжением ~10 *кв* (плюс на Pt-сетку, впаянную перед концом капилляра, и минус на концентрич. электрод, надетый на капилляр). Эмпирически получено: *время/см*$^3 = \sigma \cdot \varepsilon / \mu$, где ε — диэлектрич. постоянная, σ — поверхностное натяжение, μ — постоянный дипольный момент. Р-ры, не имеющие пост. дипольного момента, не распыляются или совсем не поступают из капилляра и для распыления к ним добавляют изопропиловый спирт. Очень конц. в-ва при распылении разбавляют для получения более мелких и однородных капель. Разбавитель — водяной пар — подают в воздушную струю горелки. Диаметр капилляра 0,2—0,3 *мм*. Расход распыляемого р-ра 2—10 *мг/л* в зависимости от конц-ии. А. Л.

22840. Изготовление сухих нитроцеллюлозных мембран и нитроцеллюлозных частиц. Джейкобс (Preparation of dry nitrocellulose membranes and nitrocellulose particles. Jacobs S.), Nature, 1955, **175**, № 4446, 133 (англ.)

Дважды обработанные изобутиловым или амиловым спиртом, а затем 3 раза петр. эфиром колл. мембраны могут быть высушены при комнатной т-ре или при 60°, не утрачивая своих свойств. После длительного хранения при перенесении в воду они показывают прежнюю толщину, скорость прохождения воды, механич. свойства, уд. содержание воды и величину пор. Этот же метод пригоден для высушивания и хранения нитроцеллюлозных частиц, применяемых для исследования явлений адсорбции и приготовленных по методу Леба или в шаровой мельнице из остатков указанных мембран. В. Д.

22841. Фотографирование с отдельными экспозициями процессов, протекающих с большой скоростью. Тьюсон (Single exposure photography of a high speed event. Tuson K. R.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 3, 99—100 (англ.)

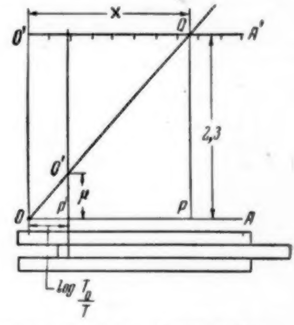
Приведены схема и описание установки для фотографирования пузырьков воздуха, выпускаемых со дна сосуда с водой (33 пузырька в 1 сек.), т. е. для быстрых процессов, которые нельзя связать механически с осветителями или фотоаппаратом. Фотовспышка или стробоскопич. вспышка осуществлялась при прохождении воздушного пузырька через луч света, падающего на фотоэлемент. Вся установка помещалась в темной комнате. Описанный метод дает большую экономию пленки по сравнению с обычными методами сверхскоростной киносъемки. Приведены фотографии пузырьков, полученные в различные моменты времени. Е. П.

22842. Практическое упрощение метода шкалы для измерения градиента показателя преломления. Ламм (Eine praktische Vereinfachung bei der Skalenmethode zur Messung von Brechungsindexgradienten. Lamm Ole), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 3, 546 (нем.)

Для уменьшения ошибок при измерении градиента показателя преломления в диффузионных кюветах предложено измерять смещение линий шкалы, вызванное изменением конц-ии по высоте кюветы, сравнительно с изображением этой шкалы через чистое в-во. Даны практич. указания по изменению обычно употребляемой фотоаппаратуры. В. Л.

22843. Устройство для вычисления коэффициента поглощения. Пейдж (An absorption coefficient calculator. Paige E. G. S.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 4, 150—151 (англ.)

Описывается устройство, позволяющее быстро находить коэфф. поглощения μ, пользуясь известным значением пропускания T, на основании следующей зависимости: $\mu = (2,3 / x) \lg (T_0 / T)$. Величина μ выразится катетом $Q'P'$ прямоугольного треугольника $OP'Q'$ (см. рис.), другим катетом которого служит $\lg (T_0 / T)$. Треугольник $OP'Q'$ подобен треугольнику OPQ, катетами которого служат отрезки, соответствующие величинам 2,3 и x. Для вычисления величины $\lg (T_0 / T)$ используется логарифмич. линейка, причем искомая величина получается на верхней линейной шкале, ноль которой совпадает с точкой O. Приведены технич. данные, фотография и описана техника работы с этим прибором. Ошибка вычисления μ для в-ва с $T = (50,0 \pm 0,2)\%$, $T_0 = (90,0 \pm \pm 0,5)\%$ и $x = 0,500 \pm 0,0005$, найденная расчетным



путем, равна $\pm 2,0\%$. Если же находить μ с помощью описываемого устройства, то ошибка не превосходит $\pm 2,5\%$. Т. М.

22844. **Автоматический прибор для подсчета и определения размеров раздробленных веществ.** **Ле-Буффан, Сайар** (Appareil automatique pour la numération et la granulométrie de produits divisés Le Bouffant L., Saillard P.), Mesures et contrôle industr., 1954, **19**, № 202, 169—173; № 203, 254 (франц.)

Описан автоматич. прибор для определения числа и размера частиц порошкообразных в-в. Прибор основан на принципе развертки световым лучом фотографич. пластинки с прозрачным изображением исследуемых частиц на черном фоне. Свет от осветителя фокусируется в виде узкого пятна на фотопластинку. Световой поток, проходящий через прозрачное изображение частицы на фотоэлемент, прямо пропорционален величине этой частицы. Образовавшийся фототок заряжает конденсатор до напряжения, пропорционального размеру частицы. Это напряжение приводит в действие электрич. счетчики, отрегулированные на разные уровни срабатывания, т. е. на подсчет частиц разных размеров. После прохода каждого прозрачного пятна конденсатор автоматически разряжается. В. Д.-К.

22845. **Автоматический метод определения распределения размеров частиц с помощью микроскопа с бегающим лучом.** **Тейлор** (An automatic system for obtaining particle size distributions with the aid of the flying spot microscope. Taylor W. K.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S173—S180 (англ.)

Описан метод автоматич. определения числа частиц, находящихся в поле зрения микроскопа, максим. протяженность которых в данном направлении превышает заданную величину. Последовательно увеличивая последнюю, можно построить гистограмму распределения размеров частиц. Поворачивая препарат на различные углы, можно обнаружить ориентацию частиц неправильной формы в определенном направлении. Н. Ф.

22846. **Испытание машины для счета частиц.** **Корши** (Testing a counting machine. Courshee R. J.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S161—S 165 (англ.)

Описан автоматич. метод счета и дисперсионного анализа осажденных на прозрачной подложке капелек окрашенной в черный цвет жидкости. При прохождении развертывающего луча через каплю получающийся сигнал определяет длину хорды круга. Электронный анализатор превращает распределение длин всех пройденных лучом хорд в распределение размеров капель. При сравнении этого и визуального методов установлено, что первый дает лучше репродуцируемые и более точные результаты и за более короткое время, чем второй. Н. Ф.

22847. **Автоматический дисперсионный анализ осажденной пыли с помощью освещенной щели.** **Ле-Буффан, Суле** (The automatic size analysis of dust deposits by means of an illuminated slit. Le Bouffant L., Soulé J. L.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S143—S147 (англ.)

С помощью освещенной щели можно одновременно сосчитать частицы осажденной пыли и произвести дисперсионный анализ пыли. Выбором оптимальной длины щели при счете частиц можно достичь статистич. компенсации ошибок, связанных с повторным счетом, перекрыванием изображений частиц и недостаточной чувствительности аппарата по отношению к очень мелким частицам. В этих условиях классификация частиц по площади их изображения дает надежные данные о распределении размеров частиц. Описан аппарат, работающий по указанному принципу. Н. Ф.

22848. **Манометрический метод для изучения реакций между твердой и газовой фазами при умеренных температурах.** **Сутер, Уиллимотт, Хантер** (Manometric method for study of solid-gas reactions at moderate temperatures. Souter Phillip, Willimott John R., Hunter T. G.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 3, 484—487 (англ.)

Описывается прибор для определения скорости адсорбции кислорода углем, представляющий измененный метод Варбурга, обычно используемый при биохимич. исследованиях. Прибор прост в использовании и дает возможность проводить одновременно испытание 14 образцов при т-рах 20—120°. Приводятся данные для скорости адсорбции O_2 углем при 94,3°. Точность полученных величин $\pm 3\%$. Отмечается, что прибор может быть с успехом применен при исследовании других р-ций между твердой и газовой фазами. Н. П.

22849. **Малая портативная трубка для сжигания газа в аппарате типа Орса.** **Робинсон** (Small portable combustion tube for Orsat type of gas analysis apparatus. Robinson Myron L.), Amer. Gas J., 1953, **178**, № 3, 14, 15, 40 (англ.)

Кварцевая трубка с внутренним диам. 2,8—3 *мм* и толщиной стенок 1 *мм* имеет форму буквы π. В середине ее горизонтальной части помещена Pt-проволока, свернутая в спираль длиной 2,5 *см*. К проволоке припаяны нихромовые электроды, концы которых выступают за пределы горизонтальной части трубки. Место выхода электродов из трубки герметизировано с помощью силиконовых прокладок, плотно прижатых к концам трубки двумя изолированными от электродов пружинами. Вертикальные трубки (ВТ) находятся на расстоянии $\sim$2,5 *см* одна от другой так, что спираль помещается между ними. Одна из ВТ служит для ввода пробы газа, смешанной с кислородом, другая — для вывода продуктов сгорания и дальнейшего их исследования в приборе Орса. В каждую ВТ около спирали вкладывается предохранитель, составленный из пучков проволоки, который препятствует распространению пламени по прибору. Описанное устройство обеспечивает, полное сгорание газа при однократном его прохождении над спиралью. Если газ содержит $>2\%$ углеводородов тяжелее этана, то пробу следует добавочно пропустить через трубку 1—3 раза для полного десорбирования газа со стенок прибора. Спираль нагревается через 30 сек. после включения. Длительность сжигания 3 мин. при силе тока 6 *а* и напряжении 5 *b*. Н. В.

22850. **О разделителе изотопов, основанном на времени пролета.** **Гофман, Вальхер** (Über Laufzeittrenner. Hofmann R., Walcher W.), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 237—245 (нем.)

Предлагается конструкция прибора, разделяющего частицы по времени пролета в непрерывном ионном потоке. Разделение ионов по энергиям в этом приборе происходит в соответствии с ф-лой: $\Delta A = 2\lambda^2 f (m/2q)^{1/2}\, dU_0^{1/2}$, где ΔA — разность энергий ионов изотопов массы m и $m + \Delta m$; $\lambda = {}^1/_2\, \Delta m/m$; f — частота модулирующего напряжения; d — расстояние между модулирующими сетками; q — заряд иона; U_0 — напряжение, ускоряющее ионы, выходящие из источника. Преимущество данной конструкции перед другими устройствами, разделяющими заряженные частицы по времени пролета, состоит в отсутствии пространственной фазировки частиц, т. е. распределения их в луче по пакетам, что обычно приводит к возникновению пространственного заряда и к ухудшению фокусировки. В. К.

22851. **Стабилизация температуры ионного источника в масс-спектрометрах МС-1 и МС-2.** **Танцы-**

рев Г. Д., Декабрун Л. Л., Тальрозе В. Л., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 11, 1983—1987

Для выяснения величины колебаний т-ры ионного источника масс-спектрометров типа МС-1 и МС-2 была применена нихром-константановая термопара, прикрепленная к стенке анодной коробочки (АК). Измерения показали, что при нормальной работе ионного источника и постоянном токе электронной эмиссии т-ра АК в течение дня и ото дня ко дню колеблется в пределах 5—6°; при изменении тока электронной эмиссии от 0,1 до 1,5 *ма* т-ра АК меняется на 50°; при напуске газа до рабочего давления в ионном источнике ($\sim 10^{-5}$ *мм* рт. ст.) изменение т-ры достигает нескольких десятков градусов. Для устранения этих колебаний был применен двухпозиционный автоматич. регулятор т-ры. Разность между напряжением потенциометра и термо-э. д. с. термопары, измеряющей т-ру АК, преобразовывалась с помощью поляризованного прерывателя в напряжение переменного тока. После усиления трехкаскадным усилителем это напряжение подавалось на тиратронное реле. При зажигании тиратрона реле срабатывало и замыкало цепь питания подогревателя, расположенного в ионном источнике. Если термо-э. д. с. термопары была больше задающего напряжения потенциометра, то благодаря сдвигу фазы напряжения на управляющей сетке тиратрона на 180° зажигание последнего не происходило, и ионный источник не подогревался. Изменением задающего напряжения можно было производить регулировку т-ры в пределах 150—300°. Точность стабилизации т-ры ионного источника $\pm 0,5°$. Приводятся электрич. схема стабилизатора т-ры и чертеж, показывающий расположение термопары и подогревателя в ионном источнике. Л. А.

22852. П-тип масс-спектрометра для измерений содержания изотопов. Кришнамуртхи, Асунди (A π-type of mass spectrometer for isotope abundance measurements. Krishnamurthy P. V., Asundi R. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 **(B — C) 14**, № 5, B195—B200 (англ.)

Описан цельнометаллич. π-радиан масс-спектрометр для измерений содержания изотопов в диапазоне масс 1—100. Прибор имеет ионный источник съемного типа. Коллектор ионов снабжен регулируемой щелью, дающей возможность в случае необходимости повысить разрешающую способность прибора. Предусмотрен прогрев вакуумной части до 250°. Электронная часть масс-спектрометра состоит из стабилизированного источника тока электромагнита, стабилизированного источника ускоряющего напряжения, регулятора электронной эмиссии катода и усилителя постоянного тока. Снятие масс-спектра осуществляется плавным изменением тока электромагнита. Рабочие характеристики прибора иллюстрируются масс-спектром CO_2, для которого разрешающая способность составляет ~ 152. Прибор способен обнаружить изотопные составляющие, содержащиеся в конц-иях $\sim 0,01$ об. %. Приводятся блок-схема масс-спектрометра и электрич. схема усилителя постоянного тока. Л. А.

22853. Масс-спектрометр с корректирующей линзой. Вотье (Un spectromètre de masse à lentille correctrice. Vauthier René), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 9, 941—945 (франц.; рез. голл., англ., нем.)

Описана попытка скомпенсировать аберрации магнитной фокусировки в масс-спектрометре с помощью электростатич. линзы, расположенной у входа в магнитный анализатор. Для этой цели перед магнитной линзой вместо объекта должно быть помещено промежуточное изображение, образуемое электростатич. линзой, с теми же аберрациями, какие имело бы на том же месте изображение магнитной линзы при нахождении ее объекта на месте действительного изображения. Рассмотрено магнитное поле, усеченное двумя параллельными плоскостями. Получено выражение для аберраций в случае, если ионный пучок располагается симметрично, образуя угол входа и выхода, равный 45°. Экспериментально найдена электростатич. одиночная линза, у которой график угловой аберрации в пределах апертурного угла $\pm 3,5°$ достаточно хорошо совпадает с аналогичной кривой для магнитной линзы. Линза смонтирована в латунной трубке диам. 80 *мм* и состоит из трех диафрагм с прямоугольными отверстиями шириной 20 *мм*, расположенных на расстоянии 40 *мм* друг от друга. Средняя диафрагма изолирована от корпуса и в оптимальных условиях работы имеет потенциал $\approx 0,28$ потенциала анода. Для устранения влияния магнитного поля рассеяния имеется экран из мягкого железа. Радиус поворота ионного пучка 70 *мм*. Выходная щель ионного источника и приемная щель коллектора по 0,3 *мм*. Разрешающая сила прибора 120. Описанный масс-спектрометр отличается хорошей фокусировкой при довольно большой угловой апертуре ионного пучка, что свидетельствует о малой величине аберраций. Г. П.

22854. Анализы газовых и жидких смесей на масс-спектрометре МС-1. Тальрозе В. Л., Танцырев Г. Д., Юхвидин Я. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1174—1182

Описан опыт аналитич. работы, проведенной на масс-спектрометре МС-1, который был модифицирован и дополнен рядом новых узлов (см. след. реф.). Подробно описано введение анализируемых в-в в масс-спектрометр, в частности крепление диафрагмы в непосредственной близости к ионизационной камере. Введение жидких в-в производилось описанным ранее методом (Langer A., Fox R., Analyt. Chem., 1949, **21**, 1032). Анализы газовых смесей производились двумя методами: «по давлениям» и «по отношениям» (Barnard G. P., Modern, Mass, Spectrometry, London, 1953). При анализе смесей жидких в-в пользовались только методом отношений. Исследование «памяти» прибора показало, что в случае жидких углеводородов достаточно однократного «споласкивания» вытеснителем, чтобы полностью «уничтожить память» о предыдущем в-ве. В случае сильно адсорбирующихся в-в (спиртов) 2—3-кратное споласкивание снижает интенсивность линий первого в-ва в >100 раз. Обращается внимание на необходимость поддержания постоянного уровня жидкого азота в ловушке. За 7 дней среднее отклонение относительной интенсивности в масс-спектре *n*-гептана составило $\pm 0,9\%$, макс. отклонение 1,7%; для *n*-бутана среднее отклонение чувствительности от среднего значения составило за этот же период $\pm 2\%$, максим отклонение 6,2%, а за 30—60 мин. — обычно $\pm 1\%$ и меньше. После работы с углеводородами в течение нескольких недель необходимо тщательно прочищать камеру анализатора проволочным «ежом» и промывать ее бензином или спиртом. Подробно описана процедура анализов и расчетов следующих синтетич. смесей: ацетилен + этилен + этан + + пропан; гептан + циклогексан + 2,2,3-триметилпентан + *n*-декан; н-бутиловый спирт + этиловый спирт + метиловый спирт + ацетон + метилацетат. Средняя относительная погрешность составляла $\pm 1—2\%$. Сделан вывод, что модифицированный масс-спектрометр МС-1 может получить широкое применение для анализов газовых и жидких смесей. Указано на желательность замены ртутных насосов масляными с применением совершенных масляных ловушек. Высказано предположение о целесообразности перехода на систему стабилизации электронного тока на приемник вместо существующей в заводских приборах стабилизации всего тока эмиссии. В. В.

22855. Масс-спектрометрический метод анализа хлорпроизводных метана. Куприянов С. Е.,

Джагацпанян Р. В., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1182—1188

Описано применение масс-спектрометра типа МС-1 для анализа смесей хлорпроизводных метана, для чего стандартная система напуска газа в ионный источник была заменена новой, которая позволяла составлять тарировочные смеси и обеспечивала молекулярное натекание газа в ионный источник (см. пред. реф.). Развертка спектров производилась при помощи устройства с мотором Уоррена и переключателем скоростей. Для записи использовался автоматич. электронный потенциометр типа ЭПП-09. Фокусирующий магнит в области источника удалялся. Расчет состава смесей по их масс-спектрам производился методом «коэффициентов чувствительности» (Barnard G., Modern, Mass spectrometry, London, 1953), для чего предварительно снимались масс-спектры чистых компонент. Для определения состава смеси описанным методом необходимо следующее: стабильная работа прибора в продолжение длительного времени, молекулярное натекание газа в источник ионов, достаточно точное определение давления в системе напуска газа. Приведены полиизотопные и моноизотопные спектры метана, хлорметила, хлористого метилена, хлороформа, четыреххлористого углерода, а также вычисленные коэфф. чувствительности. Сделан вывод, что чем больше атомов Cl находится в молекуле, тем менее вероятна простая ионизация и тем более вероятна ионизация с диссоциацией. Высказано предположение, что это характерно для молекул, содержащих атомы, обладающие значительным сродством к электрону. Расчет смесей производился на основе полиизотопных масс-спектров. Средняя арифметич. ошибка анализов заранее приготовленных 5-компонентных смесей колебалась от $\pm 0,7\%$ до $\pm 1,7\%$. Максим. отклонение между содержанием компонент в эталонных смесях и результатами масс-спектрального анализа этих смесей $< 2,5\%$. Отклонения результатов отдельных измерений авторы объясняют трудностью оценки ошибок, допускаемых при приготовлении эталонных смесей. Отмечается возможность повышения точности анализа. В. В.

22856. **Насадка для разделения. Новый элемент для разделения газов и изотопов. Беккер, Бир, Бурхгоф** (Die Trenndüse. Ein neues Element zur Gas- und Isotopentrennung. Becker E. W., Bier K., Burghoff H.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 565—572 (нем.)

Прибор представляет собой сосуд, разделенный перегородкой на 2 части, откачиваемые диффузионным насосом. Смесь газов или изотопов поступает в 1-ю часть через стеклянную трубку, оканчивающуюся соплом Лаваля, обычно употребляемым для получения интенсивной струи H_2. В перегородке прибора, напротив сопла, помещена спец. разделительная диафрагма конич. формы. Расстояние между соплом и диафрагмой регулируется. Во время работы прибора через диафрагму во 2-ю часть проходит газ, обогащенный тяжелым компонентом. Приводятся результаты эксперим. исследования зависимости эффекта разделения от геометрич. размеров и формы составных частей, от давления в отдельных частях прибора и от относительной разницы масс молекул разделяемых компонентов. Исследовалось разделение смесей: Ar (2,2%) и H_2; H_2 (9,6%) и CO_2; двух изотопов Ar; семи изотопов Xe. При разделении изотопов Xe эффект разделения увеличивается на 1,17 % при разности масс молекул разделяемых изотопов 1%. Результаты разделения контролировались с помощью масс-спектрографа. Обсуждается возможность применения прибора для практич. целей. И. Л.

22857. **Стабильность калибровки образцов жидкости счетчиками Гейгера — Мюллера. Вилл, Лоу, Уайард** (The stability of the calibration of liquid sample Geiger — Müller counter tubes. Veall N., Lowe A. E., Whyard R. E.), J. Scient Instrum., 1955, **32**, № 2, 65—66 (англ.)

Описана автоматич. установка для измерения активности тридцати жидких образцов. Одновременно производятся записи: времени с момента запуска установки, номера образца, числа зарегистрированных отсчетов, времени измерения образца в минутах. Измерения образцов производятся в прямом и обратном порядке. При такой системе средняя арифметич. величина двух измерений дает скорость счета, соответствующую началу обратного порядка счета. Это устраняет необходимость внесения поправки на распад при измерении активности образцов J^{131}. Расположение двух рядов счетчиков в толстой свинцовой защите ослабляет влияние соседних образцов: при измерении радиоактивности образца Co^{60}, расположенного в средине ряда, увеличение счета благодаря влиянию соседних образцов Co^{60} составляло 2,8%. С помощью установки было произведено 25 измерений в течение трех недель, при скорости от 8000 до 1000 счетов/мин. Среднее отклонение при работе 28 счетчиков составляло $0,68\% \pm 0,12\%$. Сравнение радиоактивности образцов, при помощи различных счетчиков, не вводит какой-либо ошибки при практич. использовании результатов измерений. В. Д.

22858. **Усовершенствованная карманная интегрирующая ионная камера типа BD 11 с почти однородной полярной чувствительностью. Сул** (A modified pocket integrating ion chamber type. B. D. 11 of nearly uniform polar response. Soole B. W.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 4, 144—145 (англ.)

Исследовалась зависимость чувствительности камеры от ее размеров и ориентации по отношению к падающей радиации. Такая карманная интегрирующая камера в сочетании с электрометром используется для регистрации индивидуального облучения. Испытывались 25 камер, которые были расположены по окружности с радиусом 1 *м*, в центре которого находился источник с 10 *мг* Ra. Было обнаружено, что чувствительность к радиации, падающей вдоль оси камеры со стороны задней навинтованной и передней округленной части, соответственно меньше на 13 и 5%, чем чувствительность камеры в перпендикулярном направлении. Камеры короче 32 *мм* не обеспечивали достаточной точности измерений. Эти выводы подтверждены в опытах с Co^{60}, излучающим γ-радиацию с энергией 1,25 *Мэв*. В. Д.

22859. **Приготовление прессованных образцов для просчета активности соединений, меченных C^{14}. Берр, Марсиа** (Preparation of pressed samples for counting carbon-14-labeled compounds. Burr William W., Jr, Marcia John A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 571 (англ.)

Описан небольшой ручной пресс для штамповки образцов из сухих порошков с содержанием в-ва 32—130 *мг/см*^{2}. Полученные образцы однородны по толщине и имеют гладкую поверхность. Пресс был испытан на загрязненность просчетом отштампованного неактивного образца. Заметного загрязнения, которое могло бы повлиять на точность измерений, не было обнаружено. В. Д.

22860. **Газовая пузырьковая камера — возможный регистратор элементарного акта взаимодействия ионизующего излучения с веществом. Аскарьян Г. А.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 5, 636

Указывается, что регистрацию следов ионизующего излучения можно вести в пересыщ. р-ре газа в жидкости, где мгновенное пересыщение создается путем быстрого падения давления газа над поверхностью

жидкости. В результате достигается внутреннее неустойчивое состояние по отношению к образованию пузырьков газа. По мнению автора, термодинамич. условия работы этой камеры выгоднее, чем «паровой», так как «газовый» режим не требует нагрева жидкости для повышения упругости ее паров (См. также РЖФиз, 1954, 3522; 1955, 10873). В. Б.

22861. **Прибор для создания видимых изображений ионизирующих радиаций. Мейнорд, Эванс, Ньюбери** (An instrument for the formation of visual images of ionizing radiations. Mayneord W. V., Evans H. D., Newbery S. P.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 2, 45—50 (англ.)

Описанный прибор дает возможность изобразить распределение радиоактивных источников на плоскости. Прибор состоит из устройства, предназначенного для передвижения детектора над исследуемой плоскостью, и электронной схемы, предназначенной для определения радиации, хранения и представления окончательного изображения. Детектор представляет собой сцинтилляционный счетчик, который передвигается над исследуемой поверхностью и описывает ее, разбивая на ряд параллельных линий. Максим. площадь, обрабатываемая аппаратом ~44× 34 *см*. При помощи устройства для хранения изображений можно воспроизвести всю картину распределения активности на плоскости через большой период времени и затем «прочитать» полное изображение в удобное время. В. Д.

22862. **Контрольное устройство измеряет загрязнения воздуха и поверхности. Уотс, Браунер, Бергуолд, Рейффел** (Monitor measures air and surface contamination. Watts H. V., Brauner A. R., Burgwald G. M., Reiffel L.), Nucleonics, 1955, **13**, № 1, 51—52 (англ.)

Описана установка для измерения и контроля активности радиоактивных загрязнений воздуха и поверхности предметов, предназначенная для использования в лабораториях, имеющих дело с радиоизотопами. В качестве детекторов β- и γ- радиации использованы Г.-М.-счетчики, для регистрации α-излучения — счетчики сцинтилляций с фотоумножителями. Усиленный сигнал измеряется электронным вольтметром. Если активность превысит некоторый определенный уровень, то автоматически включается сигнал тревоги. Д. М.

22863. **Усилитель постоянного тока для измерения малых токов. Зиндлер, Андервуд** (Small-current D-C amplifier. Zindler G. F., Underwood Newton), Nucleonics, 1955, **13**, № 1, 62—63 (англ.)

Описана схема двухкаскадного электронного усилителя постоянного тока, предназначенного для регистрации весьма малых токов. Полная шкала измерительного прибора на выходе усилителя эквивалентна току 10^{-12}—10^{-13}А, протекающему по входному сопротивлению. Высокоомный вход позволяет использовать описанный усилитель при работе с ионизационной камерой, фотоэлементом и т. д. Первый каскад собран на сверхминиатюрном пентоде СК 512АХ, второй — на пентоде 6АК5 в схеме катодного повторителя. Высокая стабильность нуля обеспечивается применением 100%-ной отрицательной обратной связи по постоянному току в первом каскаде. При некоторых предосторожностях нестабильность нуля $\leqslant \pm 0{,}3\%$ за 12 час. работы. Применение положительной обратной связи позволяет довести коэфф. усилителя по напряжению до трех и выше. Тщательная экранировка обеспечивала защиту от электростатич. наводок и предохраняла от фотоэффекта катод первой лампы. Д. М.

22864. **Метод регистрации быстропеременных процессов при помощи инерционных приемников. Бойч-Бруевич А. М., Имас Я. А.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 54—55

Для быстрой регистрации излучения в ИК-области спектра применяются корректирующие электрич. цепи, позволяющие снизить постоянную времени приемника (болометра, фотосопротивления, термопары). Снижение постоянной времени осуществляется введением *RC*-цепей в усилитель, работающий с приемником излучения. В. Л.

22865. **Дозиметрия мягких рентгеновских лучей. Мок** (Dosimétrie des rayonnements très absorbables. Mock Roger M.), Bull. Soc. franç., électriciens, 1954, **4**, № 40, 209—217 (франц.)

Описан метод градуировки миниатюрной ионизационной камеры, предназначенной для дозиметрич. измерений рентгеновских лучей, возбуждаемых при напряжениях 30—100 *кв* в трубке с Ве-окном толщиной 1 *мм*. Для градуировки служила плоская эталонная камера с расстоянием между электродами 12 *см*. Объем миниатюрной камеры равен ~70 *мм*^{3}, толщина Ве-стенок 0,5 *мм*. При напряжении 90 *кв* слой половинного ослабления был равен 0,07 *мм* Al, мощность дозы у окна трубки была равна 10^6 *рентген/мин*. К. А.

22866. **Простое электронное реле без вибраций. Крам** (A simple chatter-proof electronic relay. Cram L. A.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 4, 148, 149 (англ.)

Описано простое реле, в котором вибрации, возникающие при неустойчивых сигналах датчика, устраняются небольшой задержкой (0,25 сек.). Реле может применяться для регулирования т-ры, влажности и уровня жидкости. Реле работает на одном триоде и питается через трансформатор от сети переменного тока. Г. Т.

22867. **Теоретическое исследование работы последнего каскада фотоумножителя. Лёба** (Étude théorique du fonctionnement du dernier étage d'un photomultiplicateur. Leuba P.), J. Phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 296—303 (франц.)

Теоретически исследуется зависимость между формой импульса света, падающего на фотокатод фотоумножителя (ФУ), и формой импульса тока на выходе ФУ. Ур-ния движения электронов в пространстве между последним и предпоследним динодами решены для упрощенного случая, причем найдены границы применимости такого приближения. Результаты вычислений позволяют по данным эксперимента в ряде случаев определить продолжительности световых импульсов люминесценции, вызванной в кристалле облучением. Определены границы линейности между световым потоком и выходным током ФУ и указываются условия работы его последнего каскада, необходимые для сохранения этой линейности. В. Д.-К.

22868. **Характеристика органических веществ дифференциальным термическим анализом. Общая экспериментальная техника. Морита, Райс** (Characterization of organic substances by differential thermal analysis. General experimental technique. Morita Hirokazu, Rice H. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 336—339 (англ.)

Методом дифференциального термич. анализа изучен ряд органич. в-в: полимеры глюкозы, полипептиды, поливинилхлориды, бензойная к-та, смеси бензола с толуолом и аценафтеном. В качестве эталона применялась прокаленная Al_2O_3, помещаемая в одну из камер металлич. блока, в другую камеру помещалось исследуемое в-во или смесь его с Al_2O_3. Блок нагревался в печи в атмосфере азота. Разница т-р обеих камер регистрировалась хромель-алюмелевой термопарой. Миним. навеска для органич. в-в 15—35 *мг*. Скорость нагрева ~10 град/мин. Погрешность в измерении т-ры $\pm 5°$ при т-рах$<400°$ и $\pm 10°$ при 400—1000°. Полученные термограммы допускают полуколич. обработку —

вычисление теплот эндотермич. и экзотермич. эффектов. Л. Р.

22869. Аппаратура для дифференциального термоанализа сульфидов. Хиллер, Пробстайн (Eine apparatur für die differentialthermoanalyse von Sulfiden. Hiller Joh E., Probsthain K.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 6, 257—267 (нем.)

Подробно описана аппаратура для дифференциального термоанализа сульфидов. Проба, инертная среда и термопары помещаются в тальковом блоке, прокаленном при 1000°. Блок нагревается трубчатой печью, снабженной автоматич. регулятором скорости нагревания и позволяющей работать в инертной атмосфере или под вакуумом. Скорость нагревания 12 град/мин. Для записи изменения т-ры образца (ΔT) и скорости нагревания печи использованы обычные самопишущие приборы. Сдвиг нулевой линии в середину шкалы при записи кривой ΔT получен включением постоянного напряжения в цепь термопар. Исследовано влияние ряда факторов на температуропроводность некоторых сульфидов и инертных в-в, влияние температуропроводности на форму кривой ΔT и пригодность Al_2O_3 в качестве инертной среды. Чувствительность дифференциального термоанализа достаточна для обнаружения α-β-превращений кварца. Приведены кривые ΔT ряда сульфидов. А. Л.

22870. Измерение точек плавления и кипения в трубочке для определения точки плавления. Виганд (Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes im Schmelzpunktsröhrchen. Wiegand Christian), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 2, 77 (нем.)

Описан микрометод определения т. пл. и т. кип., являющийся видоизменением ранее описанного метода (Siwoloboff, Ber Dtsch. Chem. Ges., 1886, **19**, 795). Средняя погрешность измерений для 11 в-в 1,8°. Т. Р.

22871. Изотермическая ванна для температур 200—500°. Бриджес, Каткарт, Смит (An isothermal bath for use in the temperature range 200—500°C. Bridges W. H., Cathcart J. V. Smith G. P.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 4, 139—140 (англ.)

Термостат состоит из ванны, заполненной расплавленной смесью $NaNO_3$ и $NaNO_2$ (1 : 1 по весу). Для регулирования и записи т-ры применены два термометра сопротивления одинаковой конструкции (в сочетании с соответствующими схемами и самописцем). Точность термостатирования 0,01—0,025° при 400°. И. Л.

22872. Новый вакуумный калориметр для низких температур. Раманатхан, Шринивасан (A new vacuum calorimeter for low temperatures. Ramanathan K. G., Srinivasan T. M.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 374, 338—340 (англ.)

Описан вакуумный калориметр для измерения теплоемкости твердых в-в в интервале т-р 1,5—4,2° K; при небольшом изменении в конструкции криостата калориметр может быть использован при т-рах до 50° K. Образец, служащий собственно калориметром, можно изолировать или ввести в тепловой контакт с криостатом передвижением стержня с укрепленными на нем двумя дисками, один из которых соединен со стенкой криостата Cu-проволочкой. Уплотнение осуществляется сильфоном. Воздух внутри оболочки перед опытом вымораживается, при этом достигается более глубокий вакуум, чем при откачке диффузионным насосом. Чувствительность угольного термометра составляет 10^{-4}° при 4° K и повышается в ~7 раз при 1,5° K. Т-ра образца при измерениях теплоемкости отличалась от т-ры криостата $\leqslant$0,04°, при этом условии теплопотери во время нагрева составляли <0,25% и не учитывались. При подъеме т-ры в опыте ~0,02° теплоемкость может быть измерена с точностью 3%. Определена теплоемкость Sn в интервале 1,5 —4,2°K, результаты хорошо согласуются с литературными данными (Keesom W. H., Van Laer P. H., Physica, 1938, **5**, 193). В. К.

22873. Адиабатический калориметр для работы с конденсированными газами и системами газ — твердая фаза между 10 и 150° K. Пейс, Пирс, Деннис (Adiabatic calorimeter for use with condensable gases and gas-solid systems between 10 and 150° K. Pace E. L., Pierce Louis, Dennis Kent S.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 1, 20—22 (англ.)

Описан видоизмененный вакуумный адиабатич. калориметр разработанного ранее типа (Yost, Garner, Osborne, Rubin, Russell, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 3489), предназначенный для изучения термодинамич. свойств конденсированных газов или газов, адсорбированных твердой фазой, в интервале 10—150° K. Отличие заключается в том, что адиабатич. экран снабжен тремя независимыми нагревателями и тремя системами дифференциальных термопар; расположение термопар и нагревателей описано ранее (Scott и др., Brickwedde, Bekkedahl, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1945, **35**, 39). Разность т-р калориметра и экрана ~0,002°. Поверхности калориметра, экрана и оболочек покрыты Al-фольгой. Примененное расположение подводящих проводов и капилляра для наполнения газом на подвесном Cu-кольце и адиабатич. экране снижает подвод тепла по проводам; калориметрич. опыт можно проводить в адиабатич. условиях при т-рах, отличающихся от т-ры хладагента на <1°. Для охлаждения калориметра и выполнения трех серий измерений в интервале 10—55° K требуется 2 *л* жидкого водорода. Разброс эксперим. точек для пустого калориметра >0,1% при >30° K и 0,03% при >50° K. В. К.

22874. Калориметр для измерения малых теплот смешения двойных жидких систем. Брандт (Ein Kalorimeter zur Messung kleiner Mischwärmen an binären flüssigen Systemen. Brandt H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 1-2, 104—111 (нем.)

Построенный для измерения малых теплот смешения (<10 *кал/моль*) дифференциальный калориметр (водяное число пустого прибора 24,3 *кал/град*) подобен по своей конструкции ранее описанным приборам (Scatchard G., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3721, van der Waals J. H., Recueil trav. chim. Pays-Bas, 1949, **68**, 181). Конструкция прибора исключает неточности, связанные с испарением. Два стальных калориметрич. сосуда расположены одинаковым образом в двух сосудах Дьюара, термостатируемых с точностью до ±0,005°. Каждый сосуд состоит из двух сообщающихся в нижней части половин, рабочие объемы которых могут полностью изолироваться друг от друга налитой на дно сосуда ртутью. В один сосуд помещаются чистые компоненты, которые после достижения температурного равновесия (до 24 час.) смешиваются с помощью спец. устройства, поворачивающего блок на 340°; другой сосуд наполняется смесью. Внутри каждого сосуда помещены нагреватели. Изменение т-ры фиксировалось с помощью зеркального гальванометра и дифференциальной термопары, включенной между сосудами. Чувствительность схемы ±0,0001°. С точностью ~3% определены теплоты смешения систем *н*-гептан — метилциклогексан и *н*-декан — *транс*-декалин. Для первой системы в области $0,117 \leqslant \xi_1 \leqslant 0,897$ при 20° ΔH (*кал/моль*) $= 38,0\ \xi_1\xi_2\ (0,964 - 0,243x - 0,387x^2 + 0,0642x^3)$, где ξ_1 и ξ_2 — молярные доли *н*-гептана и метилциклогексана соответственно, $x = 2\xi - 1$; для $\xi = 0,444$ ΔH линейно зависит от т-ры и при ~47,5° $\Delta H = 0$. Для второй системы прямая $\Delta H = f(t)$ имеет

почти такой же наклон, как и в предыдущем случае; т-ра, при которой $\Delta H = 0$, лежит значительно ниже и меняется в зависимости от ξ ($\sim 17°$ при $\xi = 0,665$; $\sim 18°$ при $\xi = 0,441$ для *н*-декана), что позволяет ожидать S-образного применения $\Delta H = f(t)$ в этой области т-р. Ю. З.

22875. Общая теория микрокалориметра Кальве. Лавиль (Théorie générale du microcalorimètre Calvet. Laville Gaston). C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1060—1062 (франц.)

Дано решение в общем виде дифференциальных ур-ний для микрокалориметра Кальве (Calvet E., Mémorial des services chimiques des l'état, 1953, **38**, 3e fasc.). Данная конструкция калориметра характеризуется рядом констант, входящих в это решение. А. Л.

22876. Экспериментальная калибровка микрокалориметра Кальве. Лавиль (Étalonnage expérimental du microcalorimètre Calvet. Laville Gaston), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 11, 1195—1197 (франц.)

На основании ранее выведенной математич. теории микрокалориметра Кальве (см. пред. реф.) дан общий метод определения констант калориметра из данных калибровочных экспериментов. А. Л.

22877. Адиабатический калориметр для измерения теплоемкостей жидкостей в интервале 0—100°. Фипс (An adiabatic calorimeter for measuring the specific heats of liquids in the range 0 to 100°C. Phipps L. W.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 3, 109—113 (англ.)

Описан адиабатич. калориметр для определения теплоемкостей жидкостей (подъем т-ры в опыте 2—3°) с точностью $\pm 0,5°$, применимый в интервале 0—100°. Перемешивание жидкости в закрытом калориметрич. сосуде обеспечивалось качаниями всей калориметрич. системы вокруг вертикальной оси. Устройство нагревателя калориметра позволяло избегнуть местных перегревов жидкости в главном периоде опыта. Прибор применялся для исследования теплоемкости молочных продуктов. И. Л.

22878. Автоматическая система для изучения каталитических реакций с участием газов. Ханна, Йончич, Хаккерман (An automatic system for the study of catalytic reactions involving gases. Hannah K. W., Joncich M. J., Hackerman Norman), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 7, 636—639 (англ.)

Для изучения р-ции взаимодействия $O_2 + H_2$ при постоянном давлении применен емкостный датчик давления (сильфон), регулирующий частоту лампового генератора. Сигнал генератора после усиления и частотного детектирования на дискриминаторе создает постоянное напряжение, величина которого зависит от давления в реакционной системе. Это постоянное напряжение подается на катод повторителя, питающего электролизер (дающий смесь $O_2 + H_2$), так что увеличение давления в системе уменьшает напряжение на электролизере и наоборот. Приводится описание датчика давления и электронной схемы. В. Щ.

22879. Измерение электросопротивления вод и растворов. Мамиконов А. Г., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 3, 154—159

При измерении переменным током величина емкостного сопротивления р-ров электролитов может быть соизмерима с активным сопротивлением, что вносит ошибки в измерения. Для исключения емкостного эффекта предложено применять четырехэлектродную компенсационную схему с ламповым нуль-индикатором, имеющим большое входное сопротивление, что также позволяет измерять соотношение между электропроводной и неэлектропроводной жидкими фазами. А. Г.

22880. Простой пульверизатор для хроматографии. Пршистоупил (Jednoduchý rozprašovac pro chromatografii. Přistoupil I.), Chem. Listy, 1955, **49**, № 1, 136 (чеш.)

Описан пульверизатор для жидкого проявителя: капилляр (внешний диам. 4, внутренний 1—2 *мм*) изогнут в виде буквы *п*, а левый его конец оттянут до диам. 0,1—0,5 *мм* и обрезан. Оттянутый конец капилляра перпендикулярен к току воздуха. Воздушная трубка (наружный диаметр 5, внутренний 3 *мм*) на конце оттянута до 1—2 *мм*, прикреплена проволокой к пробке колбы с распыляемым р-ром. Правый конец *п*-образной трубки вставлен через пробку в колбу. Пробка (резиновая или корковая)) должна иметь отверстие для сообщения с атмосферой. Л. П.

22881. О причинах неравномерного движения фронта растворителя при хроматографии на бумаге. Мюнц (Über die Ursachen des ungleichmäßigen Laufs von Papierchromatogrammen. Münz Theo), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 23, 553 (нем.)

Неравномерность движения р-рителя на полосках фильтровальной бумаги, ведущая, например, к искривлению его фронта, зависит от различий в относительной влажности воздуха, находящегося возле разных участков полоски бумаги, вследствие неодинакового испарения р-рителя с этих участков. Различие в относительной влажности происходит из-за наличия температурного градиента. Для устранения неравномерного движения р-рителя предлагается использовать ватманскую бумагу, испарение с которой меньше зависит от колебаний в относительной влажности окружающего воздуха, чем у других использованных сортов; обвешивать внутренние стенки камеры листами бумаги, насыщ. р-рителем, делать стенки камеры двойными для повышения ее теплонепроницаемости. С. Т.-К.

22882. Коллектор фракции для хроматографии. Сандерс (A fraction collector for chromatography. Sanders E. T.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 10, 392—393 (англ.)

Коллектор фракций служит для автоматич. развешивания жидких фракций из хроматографич. колонки и разлива их по пробиркам, укрепленным в кол-ве 100 шт. на круглом поворотном столе. Жидкая фракция из хроматографич. колонки поступает в жолоб оригинального балансного устройства. По достижении веса фракции в жолобе определенной величины балансное устройство срабатывает, наклоняя жолоб. Жидкость выливается в приемник, из которого затем поступает в одну из пробирок поворотного стола. После срабатывания балансное устройство возвращается в первоначальное состояние, а поворотный стол, благодаря релейной схеме управления, поворачивается электромотором на некоторый угол, подставляя под приемник следующую пробирку. Точность работы коллектора ± 1 об. % взвешиваемого в-ва. Приводятся схематич. чертеж балансного устройства, электрич. схема и фотография коллектора. А. Л.

22883. Коллекторы фракций постоянного объема. Хан, Найман (Constant-volume fraction collectors. Hahn J. Wilfrid, Nyman Melvin), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 330—331 (англ.)

Описаны два коллектора фракций. Первый коллектор приводится в действие весом отмеривающего сифона, подвешиваемого на плече коромысла весов. К коромыслу прикреплены два ртутных контакта, которыми, с помощью реле и кулачкового механизма, пускается и останавливается мотор, перемещающий дисковый столик с приемниками. Во втором коллекторе управление осуществляется фотоэлектрически: используется разница в интенсивностях света, проходящего через пустую и полную (в период опорожнения) выпускную трубку сифона. Ток фотоэлемента усиливается и приводит в действие соленоид, перемещающий столик. П. К.

22884. Автоматический коллектор фракций. Листер (An automatic fraction collector. Lister W. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 21, 583—586 (англ.)

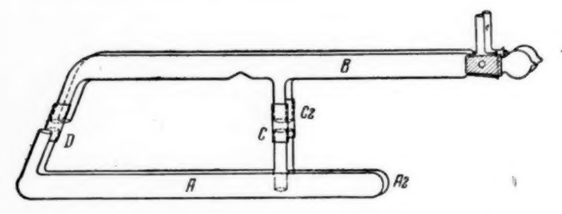
Коллектор состоит из вращающегося столика (ВС), несущего круглый штатив на 100 пробирок, расположенных по спирали. ВС перемещается от одного положения к другому мотором, управляемым системой из двух реле. Жидкость в приемники подается через воронку и изогнутую в сторону трубку, которые укреплены сбоку на стойке. Под ВС имеется «программный» диск (ПД), несущий спиральный рельс с упорами, повторяющими спиральное расположение пробирок. ПД механически связан со стойкой таким образом, что он каждый раз фиксирует положение конца трубки над определенной пробиркой. Одновременно ПД управляет контактами, включенными в систему реле, останавливающими перемещение ВС после заполнения очередной пробирки. Включение механизма, перемещающего ВС, осуществляется ртутным контактом, закрепленным на коромысле весов вместе с отмеривающим сифоном. П. К.

22885. Приспособление для дозировки жидкости около 2,5 г в час. Гайда (Dávkovací zařízení pro kapaliny v množství asi 2,5 g za hodinu. Hajda Jiří), Chem. průmysl., 1954, 4, № 5, 187—188 (чеш.)

Устройство состоит из нескольких цилиндров с металлич. поршнями (наподобие шприцев), укрепленных вертикально на общей раме. Поршни подвешены на стальной проволоке (диам. 0,2 *мм*), намотанной на общей оси диам. 10 *мм*. При вращении оси мотором (1 оборот за 6 час.) в сторону разматывания проволоки поршни под действием собственного веса вытесняют дозируемую жидкость из цилиндров в реактор через трубки из поливинилхлорида (внутренний диам. 2 *мм*). При дозировке 2,5 *г/час* и без термостатирования — точность $< \pm 2{,}5\%$. Л. П.

22886. Новая стеклянная ячейка для препаративного противоточного распределения. Верзеле, Алдервейрелдт (A new glass cell for preparative counter-current distribution. Verzele M., Alderweireldt F.), Nature, 1954, **174**, № 4432, 702—703 (англ.)

Описываемая ячейка представляет собой улучшение ранее предложенной модели (РЖХим, 1954, 46906). Нижняя половина ячейки (*A*) играет роль камеры для перемешивания. Кран облегчает перемещение р-рителей.



B— декантационная камера. Ячейки могут быть соединены между собой сплавлением или с помощью пластмассовых трубок. В ряде случаев, когда конц-ии определяются спектрофотометрич. методом, применение пластмассовых трубок не рекомендуется. Чтобы осуществить перемещение верхней фазы (ВФ), ячейку поворачивают на 90° по часовой стрелке. При этом ВФ перетекает из *A* в *B* через *C*. Затем вращают ячейку еще на 110°, чтобы перевести нижнюю фазу (НФ) из *A*2 в *B* через *D*. НФ из *A* перетекает в предшествующую декантационную камеру, не изображенную на рисунке. Сделав затем полный поворот по отношению к первоначальному положению, перемещают обе фазы в камеру для перемешивания *A*2. Следовательно, перенос ВФ осуществляется поворотом ячейки на 1 полный оборот в направлении по часовой стрелке. Для осуществления переноса НФ, как и в предыдущем случае, поворачивают ячейку по часовой стрелке сначала на 90, а потом еще на 110°. Затем поворачивают на 200° против часовой стрелки, причем ВФ возвращается на место, а НФ переходит в противоположном по отношению к ВФ направлении (от *A*2 к *A*). Описанная ячейка пригодна также для обычного противоточного распределения. Авторами изготовлена система из 216 ячеек. Н. П.

22887. Прибор для дозировки жидкостей. Пинкава, Калаб (Dosovač na kapaliny. Pinkava J., Kaláb V.), Chem. listy, 1954, 48, № 12, 1858—1862 (чеш.)

Приведено описание стеклянного объемного дозатора чистых и загрязненных жидкостей, в котором скорость вытекающей жидкости регулируется электрич. схемой и регистрируется общее кол-во поданной жидкости. Исследованы условия, с помощью которых достигается компенсация т-ры (независимость веса дозированной жидкости от т-ры). Л. П.

22888. Дозатор для жидкостей. Пинкава, Калаб (Apparat zur Dosierung von Flüssigkeiten. Pinkava J., Kaláb V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 707—712 (русс.); Transl. Chem. listy, 1954, **48**, 1858 (нем.; резюме русс.)

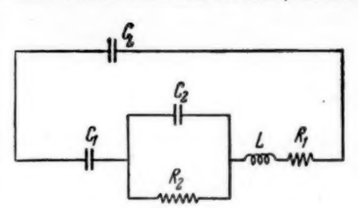
В добавление к ранее опубликованной работе (см. пред. реф). описан видоизмененный прибор для дозировки чистых и загрязненных жидкостей. Жидкость из напорного бачка течет в поплавковую камеру (К), поддерживающую постоянство уровня в двух резервуарах (Р). К соединена посредством крана с Р и со сливным устройством, через которое жидкость попадает к потребителю. В зависимости от положения крана один из Р заполняется жидкостью из К, а из второго Р вытекает в сливное устройство. После освобождения одного Р автоматически изменяется положение крана, и жидкость заполняет второй Р и т. д. Описана электрич. схема переключения крана и регистрация ее объема. Для учета влияния изменения т-ры и уд. веса жидкости, нарушающих условия дозирования, выведено ур-ние: $V_3/A_3 = m/sA_2$, где V_3 — объем жидкости в Р, A_3 — поперечное сечение Р, m — вес поплавка, s — уд. вес дозируемой жидкости, A_2 — горизонтальное поперечное сечение поплавка. Варьируя V_3 и A_3 можно добиться устранения влияния т-ры и уд. веса жидкости. Для этого в Р вставлены стержни-поплавки, при изменении поперечного сечения которых или глубины погружения их в жидкость можно изменять V_3 и A_3. А. С.

22889. Конструкция дозирующего лабораторного прибора. Хьюман (Designs for a laboratory dispensing unit. Human J. P. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 5, 108—109 (англ.)

Приведены чертежи и описание стеклянного прибора для быстрого и точного разделения жидкости на большое число равных объемов. Принцип прибора аналогичен поршневому насосу одинарного действия. В качестве собственно насоса используется шприц. При шприце емк. 10 *мл* и дозировке 5 *мл* точность ~0,005 *мл*; при шприце 2 *мл* и дозировке 0,5 *мл* точность ~0,002 *мл*. Прибор применим для дозировки стерильных средств. В. М.

22890. Эквивалентная цепь для ячейки со спиральной обмоткой, применяемой для высокочастотного титрования. Хаскинс, Хеллер, Миллер (Equivalent circuit for a coil cell used in rf titrimetry. Haskins J. R., Heller George, Miller Eugene), J., Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 755—756 (англ.)

Пользуясь изображенной на рис. цепью, электрически эквивалентной ячейке, состоящей из проволочной спиральной обмотки, навитой на стеклянный стакан, рассчитывают изменения активной проводимости ячейки с частотой в зависимости от свойств испытуемой жидкости при ВЧ-титровании. Н. П.



22891. Аппаратура для полумикро-органической химии. Харпер (Apparatus for semimicro organic chemistry. Harper S. H.), Nature, 1954, **173**, № 4407, 715 (англ.)

Описана установка, применимая для осуществления различных операций препаративной органич. химии. Установка состоит из двух выдвижных ящиков, внутри которых размещены полки с рабочей аппаратурой и камера для запасной аппаратуры и термометров. Имеется 61 стеклянная деталь, расположенная в пазах и укрепленных держателями. Для осуществления любой операции подводится вода, газ и приключается источник вакуума. В одной части ящика находится водяная баня с держателями для колб, чашки для выпаривания, пипетки, обратные холодильники, холодильники Либиха, трехгорлая колба с капельной воронкой и обратным холодильником, прибор для определения точки плавления, перколятор для экстракции твердых в-в и все приспособления для перегонки при обычном давлении. В другой части ящика помещена аппаратура для отгонки с паром с приспособлением для возврата дистиллата, аппаратура для фракционированной перегонки с колонкой и приемниками и вакуум-аппаратура. Имеется два фильтра Вильштеттера и фильтр Швингера, ледяная баня и делительная воронка. Установка удобна как для студенческих работ, так и для исследовательских. Т. Р.

22892. Приспособление для измерения малых расходов газов. Каррер (Dispositif de mesure des faibles débits gazeux. Carrère R.), Rech. aéronaut., 1954, № 42, 59 (франц.)

Описано простое приспособление к обычному реометру, позволяющее автоматически следить за расходом газа. В одно из колен манометра впаиваются две параллельных Pt-проволоки и подается напряжение ~3 *в*, 50 *гц*. Манометрич. жидкость содержит немного щелочи или к-ты (в зависимости от свойств применяемого газа). С изменением расхода газа меняется уровень жидкости в манометре, а следовательно, и сопротивление электролита между проволоками. Точность 1—2%. П. А.

22893. Упрощенная форма насоса Теплера. Зель (Eine vereinfachte Form der Töpler-Pumpe. Seel F.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 542 (нем.)

Насос Теплера видоизмененной конструкции состоит из цилиндрич. резервуара для Hg, корпуса насоса с входным вентилем и газовой бюреткой, закрывающейся вверху и внизу кранами, спец. крана для эвакуирования и заполнения воздухом резервуара для Hg и поплавка, указывающего давление в корпусе насоса. Преимуществом описанной конструкции является безопасность в обращении и относительно малый расход Hg. Насос применим для измерений объемов при различных газовых анализах (определение NO по Лунге, определение F в форме SiF_4), для анализа газов методом фракционированного испарения, абсорбции и десорбции, для тензиметрич. исследований аминокомплексов , а также для количч. определения газов, растворенных или связанных в твердых в-вах и жидкостях. Н. П.

22894. Конструкция, работа и характеристика основной стандартной ртутной колонны для измерения высоких давлений. Бетт, Хейс, Ньюитт (The construction, operation and performance of a primary standard mercury column for the measurement of high pressures. Bett K. E., Hayes P. F., Newitt D. M.), Trans. Roy Soc. London, 1954, **A247**, № 923, 8—100 (англ.)

Приводится описание Hg-колонны для измерения давления до 2500 *б* с точностью 0,15 *б* при максим. давлении. Высота стальной колонны, наполненной Hg, 900 *см*. Hg в колонне с обоих концов сообщается через жидкий парафин с системой, в которой измеряется давление. Положение границ раздела Hg — парафин определяется двумя электрич. контактами, расстояние между которыми отсчитывают по шкале из инвара с точностью $\pm 0{,}013$ *см*. Критически рассматриваются литературные данные по сжимаемости Hg и парафина, необходимые для расчета давления; выведено ур-ние сжимаемости Hg до 3000 *б* при 25°. Приведены результаты измерения сжимаемости парафина при 15, 20, 25°. Детально рассмотрены случайные и возможные систематич. ошибки в определении давлений. И. Л.

22895. Течеискатель высокого давления. Пол, Уоршауэр (High-pressure leak detector. Paul William, Warschauer D. M.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 731 (англ.)

Сообщается о применении в установках высокого давления течеискателя, содержащего нагретую Pt-нить. Электронная эмиссия такой нити сильно меняется при появлении в окружающем ее воздухе даже малых кол-в галоидов. Примешивая к рабочему газу установки небольшое кол-во хлороформа, метилхлорида или другого летучего галоидного соединения и исследуя подозреваемый узел с помощью течеискателя, можно по изменению электронной эмиссии Pt-нити определить местоположение течи. Прибор находит течи, незаметные в течение нескольких часов для манометра с манганиновой проволокой. Л. А.

22896. Осциллографическое измерение характеристик манометра Пеннинга. Варичак, Вошицкий (Oscillographic measurement of the penning-gauge characteristics. Varićak M., Vošicki B.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 9, 346—348 (англ.)

Предлагается электронная схема для выяснения оптимальных рабочих характеристик ионизационного манометра Пеннинга с холодным катодом. Схема дает возможность получить на экране осциллографа серию кривых, показывающих зависимость разрядного тока от силы магнитного поля. Было найдено, что стабильная работа манометра получается в том случае, если рабочие характеристики выбраны на плавной части этих осциллограмм. Снимая осциллограммы при различных значениях давления и анодного напряжения, можно легко определить оптимальные рабочие характеристики манометра Пеннинга. Приводятся электрич. схема установки, чертеж манометра Пеннинга и осциллограммы, показывающие зависимость разрядного тока от силы магнитного поля и анодного напряжения. Л. А.

22897. Оптическая система для стеклянного спирального манометра. Юинг (An optical system for use in conjunction with glass spiral pressure gauges. Ewing V. C.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 3, 118 (англ.)

На конце стрелки спирального дифференциального манометра делается стеклянный шарик диам. ~1 *мм*, который, играя роль линзы, дает сильно уменьшенное изображение источника света, проектируемое другой линзой, вместе с изображением самого шарика, на шкалу. Разница в давл. 1 *см* рт. ст. дает отклонение на 16 *см*. П. К.

22898 К. **Энергия переноса в горячих газах** [Energy transfer in hot gases. Proceedings of the NBS semicentennial symposium on energy transfer in hot gases held at the NBS on September 17 and 18, 1951 (Nat. Bur. Standards Circ. № 523). U. S. Govt. Printing Office, 1954, 126 p., 1.50 doll.] (англ.)

22899 К. **Индуктивный толщиномер ИТ-I** (Гос. союзный н.-и. тракт. ин-т НАТИ. Техн. информация, вып. 11-9), М., Отд. техн. информации, 1954, [3] + + 4 стр., илл., беспл.

22900 П. **Изготовление электродов, эмиттирующих фото-или вторичные электроны. Соммер** (Manufacture of electrodes which are sensitized so as to be emitters of photoelectrons or secondary electrons. Sommer Alfred Herman) [Electric and Musical Industries Ltd]. Пат. США 2702259, 15.02.55
Для создания эмиттеров вторичных и фотоэлектронов на прозрачную подложку наносятся последовательно слои висмута, серебра, висмута и опять серебра. Толщина слоев контролируется по оптич. плотности. После окисления слоев следует выдержка в парах цезия. Д. М.

22901 П. **Газоанализатор специального назначения Бангсгорд** (Apparat til brug ved eftersøgning af lig. Bangsgaard Asger). Дат. пат. 76994, 18.01.54
Описан прибор, позволяющий обнаружить газообразные продукты разложения (H_2S) и установить место, где оно происходит. Применяется для обнаружения трупов. Е. Я.

См. также: Спектральный анализ 22664, 22665. Рентгеновский спектрограф 22668. Криометрия 21972. Калориметрия 21975. Вискозиметрия 22600. Вольтамперометрия 22706. Анализ неорганич. 21740. Электрополировка 23008. Адсорбция 22134. Хроматография 22662. Др. вопр. 22609

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

22902 К. **Лекции по промышленной химии. Росси** (Lezioni di chimica industriale. Rossi Giuseppe (Univ. studi Bologna. Fac. ingegneria. Anno accad. 1953—54). Bologna Libr. univ. L. Tinarelli, 1954, 587 p.) (итал.)

22903 К. **Нормализация в химической промышленности. Ордон** (Normalizacja w przemysle chemicznym. Ordon Jerzy. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 159 str., 1 nlb., rys. 11, 60 zł.) (польск.)

22904 К. **Неорганическая химическая технология. Учебник для промышленных техникумов. Кёрёши, Редеи, Сомор** (Szervetlen kémiai technológia az ipari technikumok számára. Körösi Sándor, Rhédey Pál, Szomor István. Budapest, Nehézip. Kiado, 1954, 312 l., lsk. ara 6.— Ft.) (венг.)

См. также: 21540, 22239

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

22905. **Вода как одно из средств регулирования процесса сжигания колчедана. Копанцев М. М.,** Бумажная пром-сть, 1954, № 9, 18—22
Для того чтобы понизить т-ру на горячих сводах механич. колчеданных печей, вводят воду в соответствующие зоны горения. При этом уменьшается объем паро-газовой смеси сравнительно с объемом ее при использовании оборотного газа, что ведет к уменьшению скорости газового потока, сокращению объема аппаратов для охлаждения газов и уменьшению уноса пыли. Одновременно устраняется образование SO_3, что уменьшает потери S, устраняет образование гипса и тем самым облегчает очистку газа. Наличие воды препятствует также спеканию FeS с Fe_3O_4. Подача воды должна осуществляться тонкими струями с таким расчетом, чтобы она попадала только на обжигаемый материал, что устраняет опасность разрушения обмуровки (более чем двухлетняя эксплуатация опытной печи не привела к порче ее обмуровки). Приведены сравнительные данные опытной эксплуатации печей. Н. К.

22906. **Кинетика поглощения окислов азота серной кислотой. Апахов И. А.,** Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 1, 175—183
Обзор работ УНИХИМ'а и других ин-тов по кинетике поглощения окислов азота серной к-той и изучению абсорбционного процесса в произ-ве H_2SO_4 башенным способом. Библ. 16 назв. Г. Р.

22907. **Распылители кислоты в свинцовых камерах. Сальзас-Серра** (Acid sprays in lead chambers. Salsas Serra F.), Chem. and Process Engng, 1954, **35**, № 4, 110—112 (англ.)
Описана интенсификация камерного процесса, осуществленная в Испании, Франции и Италии. Комбинирование свинцовых камер и стальных башен и установка центробежных распылителей позволила утроить производительность при хороших расходных коэфф. и небольших капитальных затратах. Интенсивная система стальных башен общим объемом 625 $м^3$ работает со съемом 85 $кг/м^3$ в сутки H_2SO_4 при расходе 9 $кг$ HNO_3 на 1 $т$ H_2SO_4. Описаны 3 типа центробежных распылителей; распылитель последнего типа состоит из распределителя с соплами по периферии, подающими к-ту под давлением на ряд расположенных один под другим дисков, причем к-та ударяет в небольшие лопасти особой формы, расположенные под углом, благодаря чему образуется мелкодисперсный однородный туман. Для интенсивного процесса при одновременной абсорбции SO_2 и окислов N установлены пределы плотности и нитрозности к-ты, при которых SO_2 окисляется полностью без значительных потерь окислов N и без коррозии стальной аппаратуры. Также предложена новая теория камерного процесса. Г. Р.

22908. **Непрерывная регенерация серной кислоты. Малкахи** (Continuous acid regeneration. Mulcahy E. W.), Sheet Metal Inds, 1954, **31**, № 330, 850—853 (англ.)
Описана пущенная во Франции установка непрерывной регенерации отработанной серной к-ты после травильных ванн с получением $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (I). Отработанный р-р, содержащий 160 $г/л$ H_2SO_4 и 300 $г/л$ I с т-рой 90°, подается на кристаллизационную установку, где после охлаждения до 0° и прибавления конц. H_2SO_4 I выпадает, его центрифугируют, а фильтрат, содержащий 300 $г/л$ к-ты и только 160 $г/л$ I, перекачивают обратно в травильное отделение. Здесь р-р подогревают до 90° и подают опять в травильные ванны

Охлаждение осуществляется рассолом аммиачной холодильной установки. Л. Р.

См. также: 24645—24648

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

22909. Новый завод по производству аммиака и мочевины. Кими (A new ammonia-urea plant. Keamy Mitchell F., Jr), Heat Engng, 1955, **30**, № 2, 22—29 (англ.)

Дано описание пущенного в 1954 г. з-да компании Grace Chemical (в Теннесси) производительностью 227 *т/сутки* NH_3 и 136 *т/сутки* мочевины. Г. Р.

22910. Гидразин. Лессинг (L'idrazina. Lessing Lawrence P.), Illustr. scient., 1953, 5, № 47, 14—17 (итал.)

Обзор. Свойства гидразина, его произ-во в Германии и США, применение в качестве реактивного топлива и для получения фармацевтич. продуктов, пестицидов, гербицидов, пластмасс, искусств. волокна и для других целей. Г. Р.

22911 П. Способ проведения газовых реакций посредством нагревания за счет регенеративного тепла, в частности, для получения окиси азота. Казале, Руми (Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen mittels Regenerativerhitzung, insbesondere zur Gewinnung von Stickoxyd. Casale Renato, Rumi Bruno) [Ammonia Casale Soc. An.]. Пат. ФРГ 899189, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4693 (нем.)]

Газ или смесь газов сжимают до давления значительно выше атмосферного и пропускают через систему регенерации тепла, из которой выводят его под значительным давлением; его энергия может быть использована в двигателе. Через теплообменник общей системы регенерации тепла газы могут пропускаться отдельно, а затем смешиваться. Способ применяют, в частности, для получения NO из воздуха. Г. Р.

22912 П. Способ проведения или активирования химических реакций. Лорд, Лорд, Хартман (Producing or promoting chemical reactions. Lord H. C., Lord T., Hartman B. M.) [L. L. H. Co.]. Англ. пат. 714698, 1.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 2909 (англ.)]

Для возбуждения хим. р-ций в газовой фазе снаружи реакционной трубки (РТ) создается кольцевое высокочастотное электрич. поле (РЖХим, 1955, 43449) посредством емкостного расположения электродов (кольца, ленты или рукава) или посредством спиральной индукционной катушки, окружающей РТ. Отношение внутренних диаметров РТ и конденсатора или катушки $\leqslant 0,4 : 1$. При произ-ве окислов азота выход улучшается при оптимальном времени пребывания газов в поле, имеющем наиболее подходящую интенсивность для получения данного окисла. Используют РТ, в которой исходная смесь газов подается в центр, а электрич. поле уменьшается от центра к концам трубки. Приведены другие области применения этой аппаратуры. В. Ш.

22913 П. Получение гидразина. Халлер (Hydrazine manufacture. Haller John F.) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2675299, 13.04.54

N_2H_4 получают контактированием смеси NH_2Cl и избытка NH_3 (газ) на поверхности катализатора— активированной Al_2O_3. Продукт р-ции извлекают десорбцией. Б. Т.

22914 П. Получение гидразина. Пассино (Production of hydrazine Passino Herbert J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2675301, 13.04.54

Поток расплавленной мочевины пропускается через гранулированную массу, содержащую металл, образующий карбонил в зоне р-ции. Кол-во металла непрерывно поддерживается $\geqslant 2$ вес.% мочевины, присутствующей в реакционной зоне. Р-ция образования N_2H_4 протекает между 132° и ниже т-ры разложения мочевины. Полученный N_2H_4 выделяется. Б. Т.

22915 П. Концентрирование растворов гидразина (Concentration of hydrazine solutions.) [Olin industries, Inc.]. Англ. пат. 713792, 18.08.54. [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i392 (англ.)]

Водный р-р N_2H_4 или его гидрат концентрируют до 88—95% нагреванием до 60—80° в присутствии NaOH (конц. $\geqslant 1$ *м*), затем дистиллируют или механически отделяют верхний слой. Полученный 85,5% водн. гидрат N_2H_4 (366 ч.) обрабатывают 97% NaOH (471 ч.). Смесь перегоняют при 62° и 94 *мм* рт. ст., чтобы получить продукт (107,4 ч.), содержащий 98,4% N_2H_4; дальнейшая перегонка при 66° дает вторую фракцию (81,2 ч.), содержащую 97,3% N_2H_4. Б. Т.

См. также: 23313, 23441

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

22916 П. Усовершенствования в производстве соды по методу Сольвэ. Браумбо, Спрингер (Perfectionnements au procédé Solvay de fabrication du carbonate de sodium. Braumbaugh Chester C., Springer Robert A.) [Diamond Alkali Co]. Франц. пат. 1073401, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 949 (франц.)]

Для транспортировки влажных кристаллов $NaHCO_3$ или сырой аммиачной соды применяют органич. смолоподобные материалы, имеющие гидрофобную и неполярную поверхность. Э. М.

См. также: 24644

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

22917. Разработка технологии производства фтористого натрия и поташа из кремнефторида калия и соды. Соколовский А. А., Богуславский И. М., Кузнецова Т. И., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1955, вып. 2, 3—22

Изучен в лабор. и заводском масштабе процесс получения NaF (I) и K_2CO_3 (II) из K_2SiF_6 (III) — побочного продукта суперфосфатных з-дов. 1 *т* III загружали в кипящий 10—13,5%-ный р-р II (5%-ный избыток против стехиометрич. кол-ва), находящийся в стальном цилиндрич. аппарате емк. 15,5 *м*³ с мешалкой и обогревом глухим паром и разлагали при 104—105° за 30—60 мин. Последующее фильтрование и промывка шлама на нутч-фильтре и центрифуге протекали достаточно быстро и эффективно. Полученный р-р содержал 23% KF (IV) и 0,05% SiO_2. Конверсия IV осуществлялась 22—25%-ным р-ром Na_2CO_3 (V), которая растворялась при 70°, р-р IV не нагревался. Выпадавший I фильтровался и промывался H_2O. Конц-ия р-ра II в зависимости от конц-ии р-ров IV и V изменялась от 11 до 14,5%, а конц-ия I в этом р-ре составляла от 2 до 3,7%. I высаливался при упарке р-ра II до 38—39% при соотношении II : IV=3,4. Кристаллы I, промытые H_2O (которая шла на растворение V), представляют собой товарный продукт. Часть р-ра II после

удаления I использовалась для разложения III, а другая часть упаривалась до 48—49%, после чего II кристаллизовался при 50°, фуговался, промывался р-ром II и кальцинировался. Исходным материалом служил кремнефторид калия с суперфосфатного з-да, содержавший (в % на сухое в-во): III 86,7, Na_2SiF_6 6,7 при влажности 10,2. Из 1 *т* исходного III получалось 0,959 *т* товарного фтористого натрия состава (в %): I 98,0, IV 1,0, II 1,0, SiO_2 0,05, а также 0,483 *т* поташа состава (в %): II 94,5, IV + NaF 1,5, KCl 4, Fe 0,005. Расходные коэфф.: на 1 *т* фтористого натрия и 0,505 *т* поташа затрачивается 1,04 *т* исходного кремнефторида калия, 1,35 *т* кальцинированной соды и 5,48 *т* пара на выпарку в 3-корпусной установке. Выход К в поташе 93,2%, F во фтористом натрии 97,3%. Н. А.

22918. Очистка местной продажной соли. Оливер (The purification of native commercial salt. Oliver Roberto R.), Philippine J. Sci., 1954, 83, № 3, 245—249 (англ.)

Описаны лабор. опыты по очистке поваренной соли перекристаллизацией ее из р-ра (с выпариванием H_2O), причем получена соль 1-го сорта, содержащая после промывки горячим насыщ. р-ром чистой соли 99,92% NaCl, и 2-го сорта, содержавшая 97,68% NaCl. Общий выход 89,08%. При применении 1-го сорта в качестве пищевой соли для предупреждения слеживания, обусловленного присутствием 0,034% $CaCl_2$ и 0,02% $MgCl_2$, следует добавлять небольшое кол-во крахмала или $NaHCO_3$. Г. Р.

22919. Основной производственный процесс на заводах Американского общества поташа и химикатов. Леонарди (American Potash and Chemical Corp. Main plant cycle. Leonardi M. L.), Mining Engng, 1954, 6, № 2, 203—208 (англ.)

Заводы вырабатывают поташ (I), буру (II), борную к-ту, сульфаты К и Na, кальцинированную соду, литиевый концентрат (Li_2NaPO_4), карбонат лития, бром, H_3PO_4 (к-ту) и др. Сырьем служит рапа из оз. Сёрлс округа Сан-Бернардино. Основной процесс замкнутый. Рапа смешивается с маточными р-рами из кристаллизаторов пентагидрата буры (III), концентрируется в выпарных аппаратах с выделением KCl, передается далее в цех, где I отделяют, а маточный р-р снова разбавляется и передается в кристаллизаторы III; II также выводится из цикла, а маточный р-р возвращается в произ-во для разбавления рапы и т. д. Выпарка производится в трех противоточных выпарных аппаратах. И. А.

22920. Получение чистого кремния с целью изучения влияния примесей на кремневых полупроводниках (Предварительное сообщение). Бэдэною (Prepararea siliciului pur in vederea studiului adaosurilor de impurităţi pentru semiconductorii cu siliciu (Nota preliminară). Bădănoiu Maria), Studii şi cercetări fiz., 1955, 6, № 1, 98—100 (рум.)

Для изучения влияния примесей, добавляемых в незначительных, но определенных кол-вах к Si, последний был получен в очень чистом виде (99,99%) из технич. ферросилиция (содержащего 75 или 92 %Si, остальное кол-во Fe, и незначительные примеси Ba, Ni, Ca, C, Pb, B, Sn и следы Na). Использовали метод хлорирования ферросилиция и восстановления образующейся $SiCl_4$ парами очень чистого Zn при 950°. Описана применяемая аппаратура, материалы и реактивы. Выход Si составляет 90—95% от теоретического. Библ. 8 назв. Я. М.

22921. Современные направления в развитии производства фосфора и фосфорной кислоты. Гофман И. Л., Хим. пром-сть, 1955, № 2, 55—63

Обзор развития произ-ва Р и H_3PO_4 после второй мировой войны в США и других капиталистич. странах. Библ. 51 назв. Е. Б.

22922. Применение автоклавов и испарительных теплообменников в Биверлодже. Манкантелли, Вудуорд (Use of autoclaves and flash heat exchangers at Beaverlodge. Mancantelli R. W., Woodward J. R.), Mining Engng, 1955, 7, № 6, 557—561 (англ.)

Описан процесс извлечения U в виде соединения Na_2UO_4 выщелачиванием бедных руд месторождения в Биверлодже (Канада). Руду измельчают в шаровых мельницах и в виде пульпы (П) подают гумированными центробежными насосами в автоклавы диам. 2,44 *м* и длиной 7,6 *м*, снабженные тремя пропеллерными мешалками. Выщелачивание проводят при давл. 5,6—6,3 *ати* и т-ре 104°. Выходящая горячая П охлаждается до 49° в четырех последовательно расположенных теплообменниках диам. ~0,6 *м* и высотой 2,6 *м*, подогревая поступающую в автоклав холодную П до 85°. Каждый теплообменник состоит из испарителя и конденсатора одинаковой конструкции, соединенных между собой. П стекает по стенкам испарителя и конденсатора в виде пленки. Образующиеся в испарителе из горячей П пары конденсируются на холодной пленке П в конденсаторе, где с помощью пароэжекторного насоса поддерживают необходимый вакуум. Охлажденную П обрабатывают крепким р-ром каустика в сборнике с мешалкой, после чего выпавший в осадок Na_2UO_4 отделяют на фильтр-прессе и сушат. В. О.

22923. Новый способ технического получения двуокиси хлора. Крингс (Eine neue Methode zur technischen Herstellung von Chlordioxyd. Krings W.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, 56, № 19—20, 287—288 (нем.)

Вместо применявшихся ранее технич. способов получения двуокиси хлора (I) по р-циям: $NaClO_2 + {}^1/_2Cl_2 = NaCl + ClO_2$; $2NaClO_3 + 4HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2NaCl + 2H_2O$ (1), предложен новый более дешевый способ получения I, основанный на р-ции (1), но не с водн. р-рами исходных продуктов, а с кристаллич. хлоратом и HCl-газом. При необходимом охлаждении р-ция протекает стехиометрически. Метод имеет значительные преимущества для технич. получения небольших кол-в I, так как р-ция хорошо регулируется током HCl, а выделяющийся Cl_2 вместе с I используется для беления тканей, очистки и обеззараживания воды. Р-цию можно вести при охлаждении водой 15°. Лучшие выходы получают при —10—0°. Хлорат помещают в трубы, погруженные в охлаждающую жидкость. Предварительное прибавление к хлорату пористых тел (пемзы, обожженной глины, силикагеля) препятствует его спеканию и помогает удалять NaCl после р-ции. Д. К.

22924 К. Технология минеральных солей. Лещинский, Сивицкий (Technologia soli mineralnych. Leszczyński Stanisław, Siwicki Jan. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techniczne, 1954, 1 + 482 s., il., 18 zł) (польск.)

22925 П. Азиды щелочных металлов. Фунаока, Иванага (Alkali azides. Funaoka Masao, Iwanaga Eiichi) [Asahi Glass Co.]. Япон. пат. 3475 15.06.54[Chem. Abstrs., 1955, 49, № 10, 7203 (англ.)]

500 *г* $NaNH_2$ в шаровой мельнице обрабатывают 232,5 *г* газообразной N_2O при 100—160° в течение 9,5 час. Выход NaN_3 90%. Б. Ф.

22926 П. Способ получения хлоритов щелочных металлов. Седерквист, Лунден (Sätt att framställa alkaliklorit. Cederquist K. N., Lundén B.) [Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag.]. Швед. пат. 143965, 9.02.54

На гидроокиси щел. и щел.-зем. металлов действуют ClO_2 в присутствии тонкоизмельченного угля, прокаленного при 400—1000° (лучше при 600—700°). Уголь добавляют в кол-ве 5—50 *г* (лучше 10—25 *г*) на 1 *г-экв* гидроокиси щел. металла. Р-цию проводят при 70—90° и заканчивают при резком падении pH р-ра, но не ранее практически полного использования гидроокиси щел. металла. К. Г.

22927 П. Способ получения очищенного рассола. Хенгерер (Method of producing purified brine. Hengerer David W.) [International Salt Co.]. Канад. пат. 506131, 28.09.54

Очищают р-р NaCl пропусканием его (сверху вниз) через слой соли (СС), толщина которого достаточна для насыщения р-ра NaCl, прежде чем весь р-р пройдет через этот слой. К очищаемому р-ру добавляют NaOH, а к СС — сухой $BaCO_3$, которые образуют с примесями нерастворимые соединения и удерживаются СС. Этим методом возможно удалять соединения Mg, Ca и сульфаты; NaOH берется в избытке, равном 0,14 *г/л* насыщ. рассола и $BaCO_3$ 10—15%. Н. А.

22928 П. Способ получения боргидрида калия. Беллон (Sätt att framställa kaliumborhydrid. Bellone A. F. S.) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Швед. пат. 148554, 25.01.55

Боргидрид К получают прибавлением к ограниченному кол-ву воды (в виде конц. р-ра щелочи) продукта р-ции гидрида Na с B_2O_3, алкилборатом или BF_3. Затем добавляют конц. р-р КОН и отделяют выпавший боргидрид К. К. Г.

22929 П. Способ производства свободного от пыли крупнозернистого хлористого калия. Аутенрит, Рике (Verfahren zur Erzeugung staubfreien und grobkörnigen Chlorkaliums. Autenrieth Hans, Rieke Heinz) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 926783, 25.04.55

KCl получают из сырья путем непрерывного охлаждения его насыщ. в горячем состоянии рассола и введения в кристаллизатор затравочных кристаллов из маточного р-ра. Процесс проводят при умеренном перемешивании жидкости и большой скорости охлаждения (3° в мин.). После одно- или двухкратного разделения полученных кристаллов на мелкие, средние и крупные (с помощью классификаторов) от 20 до 50% средних кристаллов (иногда в смеси с крупными) возвращают в процесс кристаллизации в качестве затравки. Приведена схема. Д. К.

22930 П. Обработка отходящих фторсодержащих газов для получения фтористого аммония. Мак-Интайр (Treatment of fluoric effluents to obtain ammonium fluoride. MacIntire Walter H.) [American Zinc, Lead and Smelting Co.]. Канад. пат. 503040, 25.05.54

При взаимодействии газов, содержащих SiF_4, H_2SiF_6 или HF, с водой и силикатом Mg получают водн. р-р $MgSiF_6$, который обрабатывают NH_3 или NH_4OH, отделяют осадок от р-ра и извлекают из последнего NH_4F. Е. Б.

22931 П. Стабилизированный углекислый кальций. Мак-Хан (Stabilized calcium carbonate composition. McHan Brack B.) [Calcium Carbonate Co.]. Канад. пат. 505126, 17.08.54

Предлагается способ стабилизации отдельных частиц $CaCO_3$ адсорбцией в-в, уменьшающих окислительно-восстановительный потенциал; напр. от 0,01—1,0% $Na_2S_2O_3$, 1,0% $Na_2S_2O_3$ и 1,0% NaOH или 1,0% $Na_2S_2O_3$, 1,0% NaOH и 1,0% S. М. Г.

22932 П. Производство магнезии. Хьюи (Process of producing magnesia. Hughey Vaughn V.) [Basic Refractories, Inc.]. Пат. США 2640759, 2.06.53

Смешивают необожженный материал, содержащий Mg (напр.: магнезит, бруцит, доломит, $Mg(OH)_2$ или $MgCO_3$) с небольшим кол-вом гидратирующихся окислов щел.-зем. металлов (напр. MgO или CaO). Размер частиц смеси не должен превышать 35 меш, оптимальная влажность массы 3—6%. Для устранения потерь в виде пыли смесь брикетируют и подвергают обжигу во вращающихся печах при 1590—1815° С. П. Г.

22933 П. Способ выщелачивания окиси алюминия из боксита, содержащего более 0,6% фосфора. Джеймс (Förfarande för utlösning av aluminiumoxid ur bauxit innehållande mer än 0,6% fosfor. James W. A.) [Aluminium Lab., Ltd]. Швед. пат. 148309, 4.01.55

Для уменьшения растворения Р к р-рам NaOH и Na_2CO_3 при выщелачивании Al_2O_3 добавляют $CaCO_3$. К. Г.

22934 П. Выделение четыреххлористого титана посредством адсорбции. Крчма (Recovery of titanium tetrachloride by adsorption. Krchma Ignace Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2682930, 6.07.54

Остаточную газовую смесь после хлорирования Ti-содержащих материалов в присутствии карбонатов, содержащую 2—10 вес.% $TiCl_4$, пропускают над твердым адсорбентом (при отсутствии H_2O). Десорбция $TiCl_4$ проводится сухим горячим газом (инертным к $TiCl_4$). Н. А.

22935 П. Окисление фосфора паром. Хейн, Риндт Шулц, Тарбаттон (Oxidation of phosphorus with steam. Hein Lawrence B., Rindt Donald W., Schultz John F., Tarbutton Grady) [Tennessee Valley Authority]. Пат. США 2706146, 12.04.55

Для получения H_3PO_4 и H_2 фосфор окисляют водяным паром в I реакционной зоне. Продукты р-ции, в которых почти весь Р находится в 5- и 3-валентном состоянии, поступают во II реакционную зону с общей поверхностью $\geqslant$1,85 *м²* на 1 *кг* Р, загружаемого в 1 час; в большей части этой зоны поддерживают т-ру от 260° до т. конд. смеси. H_3PO_4, содержащая немного H_3PO_3, конденсируется и стекает вниз. Выходящие из II зоны газы поступают в конденсатор, где дополнительно конденсируется H_3PO_4 и отделяется H_2 с небольшим содержанием PH_3. Е. Б.

22936 П. Способ получения соединений урана. Силлен (Sätt för utvinning av uranföreningar. Sillén L. G.) [Försvarets Forskningsanstalt]. Швед. пат. 133855, 22.09.53

Способ получения соединений U из минералов или других U-содержащих в-в, отличается тем, что размолотый материал обрабатывают р-ром $(NH_4)_2CO_3$ и (или) NH_4HCO_3 в присутствии окислителя, напр. NH_4NO_3. К. Г.

22937 П. Получение тетрафторида урана. Харви, Моррис (Preparation of uranium tetrafluoride. Harvey Bernard G., Morris George O.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 504842, 3.08.54

К водной суспензии $U(SO_4)_2$ (или его кристаллогидрату) на холоду или при кипячении добавляют водн. р-р HF, который берется в кол-ве, несколько большем стехиометрич. (или же в удвоенном кол-ве). Н. А.

22938 П. Конверсия фтора перегретым водяным паром во фтористый водород. Шмитт, Смайли (The conversion of fluorine to hydrogen fluoride by superheated steam. Schmitt Charles R., Smiley Seymour H.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2706676, 19.04.55

Фтор и стехиометрич. избыток водяного пара, нагретые до т-ры $\geqslant$260°, непрерывно пропускают через зону р-ции, где образуется HF и O_2. Е. Б.

См. также: Основания 22187, 23061. Др. вопр. 23795

УДОБРЕНИЯ

22939 Д. Исследование скорости разложения фосфатов кальция серной кислотой. Тен Се-ден. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1955

22940 П. Получение гранулированного азотного удобрения (Granular nitrogen product) [Davison Chemical Corp]. Англ. пат. 689397, 25.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2477 (нем.)]

Такие удобрения, как суперфосфат, KCl или их смеси, обрабатываются во вращающихся барабанах с безводн. NH_3 и H_2SO_4, причем в H_2SO_4 добавляется столько воды, сколько нужно для поддержания т-ры 100—150°. Смесь гранулируется во время вращения, затем переводится в другой вращающийся барабан, где при движении охлаждается, и содержание воды в ней доводится до 2—4%. После просеивания масса поступает на склад или загружается в мешки. Оставшиеся крупные зерна размалываются и возвращаются в процесс. Окраска зернистой массы производится добавлением тонкоразмолотой глины или минер. сажи. И. Л.

22941 П. Удобрение и способ его получения. Резау (Düngemittel und Verfahren zu seiner Herstellung. Resau Carl). Пат. ФРГ 917072, 23.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 2986—2987 (нем.)]

Сульфитный щелок, мочевину, CH_2O и кислый катализатор, напр. суперфосфат, перемешивают до растворения мочевины. При конденсации и нагревании образуется кашица, которая при дальнейшей конденсации превращается в твердую, режущуюся массу. Масса охлаждается, дроблением или пульверизацией превращается в порошок. Азот органич. в-ва и микроэлементы, содержащиеся в удобрении, из почвы медленно отдаются растениям. И. Л.

22942 П. Получение гранулированных удобрений, в частности из суперфосфата. Ней, Репперт (Verfahren zur Herstellung granulierter Düngemittel, insbesondere aus Superphosphat. Neu Karl, Reppert Rüdiger Lothar von) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 887655, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2477 (нем.)]

Порошок удобрения, подлежащий гранулированию (особенно выдержанный суперфосфат), в виде потока с максимально возможным поперечным сечением, опрыскивается водн. р-ром или эмульсией связующего в-ва равномерно по всей ширине потока и гранулируется в примыкающем грануляторе. В качестве связующего служат водн. р-ры жидкого стекла или сульфитный щелок, в которые можно добавлять микроэлементы и гербициды. Предварительное гранулирование таким образом отпадает. И. Л.

22943 П. Способ получения водорастворимых солей ортофосфорной кислоты из суперфосфатов. Хейнерт (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Salzen der Orthophosphorsäure aus Superphosphaten. Heinerth Erich) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 884359, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2249—2250 (нем.)]

Водорастворимые соли H_3PO_4 получают из суперфосфатов, которые при р-ции с р-рами сульфатов щел. металлов образуют трудно фильтрующиеся шламы $CaSO_4$. К р-ру смеси в условиях проведения р-ции добавляются растворимые соли 2-валентных металлов, в частности соли Mg, в кол-вах из расчета ~5% окиси металла к водорастворимому P_2O_5 суперфосфата. И. Л.

22944 П. Способ получения перенасыщенного основанием фосфата кальция (или кальций-магний-фосфата) для удобрения при одновременном получении крепких растворов карбонатов щелочных металлов. Реннинг (Verfahren zur Herstellung von basenübersättigtem Calciumphosphat bzw. Calcium-Magnesium-Phosphat für Düngezwecke unter gleichzeitiger Gewinnung starker Alkalicarbonat-Lösungen. Renning Julius). Пат. ФРГ 892759, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2476—2477 (нем.)]

Тонкоизмельченный $CaCO_3$ вводится в р-цию с р-ром K_3PO_4 или Na_3PO_4 с добавлением (или без него) суспендированного твердого K_3PO_4 или Na_3PO_4 в соответствующем кол-ве. Р-ция проводится при нормальной т-ре или при нагревании и при одновременном перемешивании; продукт р-ции отделяется от р-ра карбоната щел. металла, промывается и сушится. Особенно пригодны р-ры Na_2HPO_4 или K_2HPO_4 с введением в них эквивалентных кол-в KOH или NaOH (можно с добавлением суспензированного K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 и требуемого кол-ва NaOH). Для получения Ca-Mg-фосфата $CaCO_3$ заменяется частично или полностью доломитом или смесью $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Полученный Ca-фосфат продукта удерживается в почве длительное время в форме усвояемой растениями. И. Л.

22945 П. Метод получения средств для улучшения почвы. Вансарт (Verfahren zur Herstellung von Bodenverbesserungsmitteln. Wansart Gerhard). Пат. ФРГ 893344, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2697]

Из органич. в-в (бурый уголь, торф и т. п.) получают гуминовые к-ты или их водорастворимые соли действием щелочей, жидкого стекла или NH_3 в присутствии воды, под давлением, при нагревании и пропускании через них воздуха. Жидкие гуминовые к-ты или их растворимые соли непрерывно смешиваются с жженой известью (или содержащими ее материалами в смесителе в таких кол-вах, что наряду с осажденными соединениями, содержащими гуминовый комплекс, остается избыток CaO, который превращается в $Ca(OH)_2$ действием воды, находящейся в смеси. Благодаря теплоте р-ции получается сухое, не растворимое в воде, сыпучее известковое удобрение, содержащее гуминовые комплексы. К гуминовым к-там или их солям можно добавить глину, доломит, мергель, силикаты, гипс, наносную пыль или известковую золу, шлаки доменных печей, брикетную золу, микроэлементы и т. п. Стабилизированная форма гумуса особенно выгодна на легких почвах. И. Л.

См. также: 22248

ПЕСТИЦИДЫ

22946. О некоторых актуальных вопросах применения химических средств для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур, сорной растительностью, а также применения стимуляторов роста растений. Штенберг А. И., Вопр. питания, 1955, 14, № 6, 10—15

Дан крит. обзор токсикологич. исследований с ДДТ и ГХЦГ, проводимых в СССР с целью выявления токсичности остатков инсектицидов в пищевых продуктах. Ю. Б.

22947. Промышленное производство пестицидов для сельского хозяйства во Франции. Вийом (L'industrie française des pesticides au service de l'agriculture. Willaume F.), Prod. pharmac., 1955, **10**, № 7, 429—434 (франц.)

Описано современное произ-во пестицидов во Франции и его перспективы. Дано сравнение некоторых отраслей произ-ва пестицидов во Франции, ФРГ и

США. Приведены таблицы вырабатываемых во Франции инсектицидов, фунгицидов и гербицидов. С. И.

22948. **История ГХЦГ. Томас** (The story of B. H. C. Thomas F. J. D.), Austral. Sugar. J., 1953, **45**, № 9, 603—606 (англ.)

Обзор, посвященный истории открытия инсектицидных свойств ГХЦГ. Приведены данные о хим., физ., инсектицидных и гербицидных свойствах ГХЦГ. Ю. Б.

22949. **Уничтожение насекомых фумигантами.**— (Della disinfestazione e dei fumiganti.—), Rassenga chim., 1954, **6**, № 2, 15—17 (итал.)

Приведены краткие сведения о фумигантах: определение понятия, классификация, характерные свойства (токсичность, хим. устойчивость, адсорбируемость, растворимость). Л. Я.

22950. **Препараты НИУИФ-100 (тиофос), метафос и карбофос. Мельников Н. Н., Мандельбаум Я. А., Свенцицкий Е. И., Швецова-Шиловская К. Д., Владимирова И. Л.** В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 7—19

Описание важнейших свойств препаратов НИУИФ-100, метафос и карбофос. М. Г.

22951. **Возможность применения добавок ДДТ к составам для жирования с целью предохранения шерсти от моли. Подбрежник, Чичич, Аврамович** (Mogućnost upotrebe DDT-ausredstvima za mašćenje za zaštitu vune od moljaca. Podbrežnik, Čičić Sulejman, Avramović Ljubica), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 7—8, 31—33 (серб.; рез. франц., англ., нем.)

Изучено предохранение шерсти от моли с помощью ДДТ, который примешивают к составам для жирования. Установлено, что даже после обезжиривания шерсти некоторое кол-во ДДТ остается в волокне и предохраняет его от моли. Ю. Б.

22952. **Растворы инсектицидов в изопарафиновом масле для борьбы с насекомыми на хлопчатнике. Доггер** (Solutions of insecticides in an isoparaffinic oil for cotton insect control. Dogger James R.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 4, 422—424 (англ.)

Найдено, что изопарафиновое масло HFA № 1 (Soltrol 180) не вызывает ожогов растений хлопчатника при опрыскивании их в нормах до 70 *л/га*. Р-ры альдрина + ДДТ и эндрина в применяемых на практике кол-вах не ожигали растений; гептахлор вызвал умеренные повреждения молодого хлопчатника, а токсафен в этом масле был высоко фитотоксичен. Для уничтожения вредных насекомых на хлопчатнике масляные р-ры оказались достаточно эффективными в нормах 19—38 *л/га*. Е. Г.

22953. **Пропитка джутовых мешков для защиты продовольствия от насекомых при хранении. Сравнительная эффективность некоторых инсектицидов. Пингале, Маджумдер** (Impregnation of jute bags for the insect-free storage of foods — relative efficacy of some insecticides. Pingale S. V., Majumder S. K.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 4, 83—86 (англ.)

Описаны опыты применения ДДТ (**I**), дильдрина (**II**), альдрина (**III**) и линдана (**IV**) для защиты от насекомых продовольствия в джутовых мешках. **I, II, III, IV** эмульгировали с помощью ацетона и растительного масла, которое обладает синергич. свойством в отношении некоторых инсектицидов. Джутовые мешки пропитывали эмульсией. Установлено, что **IV** эффективен только для защиты некоторых товаров. Остальные эффективны в конц-иях, при которых происходит загрязнение продуктов. Смесь **II—IV** в конц-ии 350 : 350 *мг/м²* обеспечивает защиту от насекомых в течение года и не загрязняет продукты. М. Г.

22954. **Борьба с клещами на цитрусовых с помощью хлорбензилата. Джепсон, Джессер, Комплин** (Control of mites on citrus with chlorobenzilate. Jeppson L. R., Jesser M. J., Complin J. O.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 4, 375—377 (англ.)

Хлорбензилат (**I**) более эффективен, чем нефтяные масла в борьбе с клещами *Aceria sheldoni* (Ewing). Летние обработки **I** дают хорошие результаты против клеща *Brevipalpus lewisi* (McG.) и обнадеживающие против клеща *Phyllocoptruta oleivora* (Ashm.) и *Eotetranychus yumensis* (McG.). Против *Metatetranychus citri* (McG.) **I** менее эффективен, чем овотран или нефтяные масла. Ю. Ф.

22955. **Стойкость остатков хлорбензилата в зрелых плодах лимона. Гантер, Джепсон, Уаккер** (Persistence of chlorobenzilate residues in mature lemon fruits. Gunther F. A., Jeppson L. R., Wacker G. B.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 4, 372—374 (англ.)

Методами хим. и биологич. анализов определено, что в полевых условиях на поверхности плодов лимона и в их кожице через 60—70 дней после опрыскивания остается половина хлорбензилата [$(ClC_6H_4)_2C(OH)$-$COOC_2H_5$] от первоначального его кол-ва. В мякоти плодов найдены незначительные кол-ва этого акарицида. Е. Г.

22956. **Исследование инсектицидов-фосфатов. Рюмкер** (Phosphate insecticide research. Rümker Rosmarie von), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 3, 41—43, 131, 133 (англ.)

Обзор. Рассмотрен механизм действия фосфорорганич. инсектицидов на млекопитающих и насекомых, принципы применения системных инсектицидов в аспекте взаимосвязи между растением, насекомыми, токсич. в-вами и условиями окружающей среды. Ю. Ф.

22957. **Продолжительность токсического действия смесей фосфорорганических инсектицидов с хлорированными терфенилами. Хорнстейн, Салливан, Цзао Цзин-си** (Residual effectiveness of mixtures of organic phosphorus insecticides with chlorinated terphenyls. Hornstein Irwin, Sullivan William N., Tsao Ching Hsi), J. Econ. Entomol, 1955, **48**, № 4, 482—483 (англ.)

Изучено влияние добавок хлорированных терфенилов (**I**) к фосфорорганич. инсектицидам на продолжительность токсич. действия последних. Инсектициды и **I** растворялись в метилэтилкетоне и наносились на пластины, помещавшиеся под вентилируемые колпаки. Добавление **I** повышало продолжительность действия всех изученных инсектицидов. Для паратиона, диазинона (**II**), Байер L13/59, диметил-2,2-дихлорвинилфосфата (**III**) и диэтил-2,2-дихлорвинилфосфата (**IV**) наибольшая продолжительность действия достигалась при соотношении инсектицида к **I**, равном 1 : 4, и лишь смесь с малатионом (**V**) при таком соотношении была менее эффективна, чем один **I**. **II** без добавки **I** и с равным кол-вом **I** становился неэффективным через 4 дня, но при соотношении **II** : **I**, равном 1 : 4, смертность мух достигала 92% через 30 дней и 77% через 60 дней. Исключительно хорошие результаты дает применение **I** с **III** и **IV**, которые, являясь чрезвычайно токсичными для насекомых, обладают слишком высокой упругостью паров для обработок, рассчитанных на продолжительное действие. Ю. Ф.

22958. **Лабораторные опыты по изучению остаточной токсичности смесей диазинона с бутоксипропиленгликолем. Гранетт, Шей** (Laboratory tests of diazinon-butoxy polypropylene glycol residues. Granett Philip, Shea William D.), J. Econ. Entomol, 1955, **48**, № 4, 487—488 (англ.)

Добавление к водн. эмульсиям и ацетоновым р-рам диазинона 0,5—10% бутоксипропиленгликоля (I) резко повышает продолжительность токсич. действия остатков инсектицида на поверхности. На продолжительность действия оказывает влияние и характер обрабатываемой поверхности. I без инсектицида не токсичен. Ю. Ф.

22959. [**Борьба с насекомыми на плодовых деревьях**]. **Власвельд** (Wat de aandacht vraagt. Vlasveld W. P. N.), Fruitteelt, 1953, **43**, № 22, 455 (голл.)

п-Хлорфенилбензолсульфонат (Murvesco) (I), уничтожающий летние яйца насекомых, наиболее эффективен при применении непосредственно после периода кладки яиц. При невозможности выждать окончания этого периода (по причине большого кол-ва насекомых на деревьях) следует опрыскивать паратионом или ЭПН 300. I более активен, чем ДДТ и ЭПН 300. К. Г.

22960. Токсичность фенилбензолсульфоната и некоторых его хлорпроизводных по отношению к яйцам клещей. Керби, Рид (The toxicity of phenyl benzenesulphonate and some chlorinated derivatives towards eggs of certain tetranychid mites. Kirby A. H. M., Read W. H.), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 7, 323—330 (англ.)

Испытано токсич. действие фенилбензолсульфоната и 8 его хлорпроизводных по отношению к яйцам плодовых клещей. Хлорирование в пара-положении в фенольной части молекулы усиливало действие, в бензолсульфонатной части — ослабляло. Фенил-4-хлорбензолсульфонат и эфиры, содержащие 3 или 4 Cl-атома были слабо или совсем нетоксичны. Остальные 5 эфиров имели сходную токсичность (LD_{95}=0,14—0,9%-ный р-р). Наиболее применимыми считают 4-хлорфенил-4-хлорбензолсульфонат и, особенно, 4-хлорфенилбензолсульфонат, которые лучше других эфиров проникают через листья. И. С.

22961. Новые противопаразитарные препараты на основе продуктов переработки каменноугольной смолы. Фортушный В. А., Пац Б. М., Науч. тр. Укр. ин-та эксперим. ветеринарии, 1955, 22, 305—310

Тионафтен (I), входящий в состав каменноугольной смолы и сопутствующий нафталину (II), обладает инсектицидными и акарицидными свойствами. Испытывались дусты, содержащие в органич. части (в %): 99,8 II и 0,2 I и 92 II и 8 I, а также растворимые в воде препараты, приготовленные на масле с содержанием 8 и 17 I. Испытания на накожниковых чесоточных клещах (ЧК) кроликов и лошадей, свиных вшах, пчелиной и бытовой моли и различных видах летающих кровососущих насекомых показали, что инсектицидный и акарицидный эффект зависит от содержания I в препарате. Так, 8%-ный дуст I, по сравнению с очищ. II, содержащим всего 0,2% I, оказался в 4 раза активнее в отношении ЧК и в 12 раз активнее в отношении насекомых. Жидкий, растворимый в воде препарат, приготовленный на масле, содержащий 8% I, вызвал полную гибель ЧК за 48 час., а 17%-ный препарат I — за 24 часа. При действии обычного бесфенольного креолина ЧК погибали лишь через 72—96 час. Препараты I по своим инсектицидным свойствам превосходят креолин и практически равноценны ДДТ и ГХЦГ, отличаясь от последних своей дешевизной. Л. В.

22962. Применение циклетрина для опрыскивания животных в борьбе с мухами. Гранетт, Хейнс (Use of cyclethrin in livestock sprays for control of flies. Granett Philip, Haynes Harry L.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 4, 409—412 (англ.)

В борьбе с *Siphona irritans* (L.) и *Stomoxys calcitrans* (L.) на молочном скоте изучена сравнительная эффективность пиретринов (I) и циклетрина (II). При опрыскивании животных масляными р-рами I и II с синергистами (пиперонилбутоксидом или сульфоксидом) для получения равного отпугивающего действия требуется в 1,5—2 раза больше II в сравнении с I. При использовании водн. эмульсий, содержащих 0,5% I или II и 5% синергиста, при расходе жидкости 1,14 *л* на одно животное, отпугивающее действие продолжалось 3—5 дней, примерно в равной степени как для I, так и для II Часть токсиканта может быть заменена на бутоксипропиленгликоль, что увеличивает период защитного действия. Ю. В.

22963. Сравнение опрыскиваний циклетрином, аллетрином, пиретринами и смесями пиперонилбутоксида или сульфоксида с ними против комнатных мух. Герсдорф, Пикетт (A comparison of cyclethrin, allethrin, pyrethrins, and mixtures of piperonyl butoxide or sulfoxide with them in house fly sprays. Gersdorff W. A., Piquett P. G.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 4, 407—409 (англ.)

Дана сравнительная оценка синергич. эффекта пиперонилбутоксида (I) и сульфоксида (II) с аллетрином (III), пиретринами (IV) и новым синтетич. инсектицидом — циклетрином (V) при лабор. испытаниях на *Musca domestica* L. Смеси инсектицидов с I или II составлялись в пропорции 1 : 10. Оба синергиста активировали V в одинаковой степени более интенсивно, чем III. II активировал IV более сильно, чем V. Интенсивность синергизма смесей с V почти в три раза выше, чем смесей с III, но более чем наполовину ниже, чем смесей с IV. При сравнении отдельно от активаторов токсичность V составляла 0,6 токсичности III и 1,5—IV. Е. Г.

22964. Действие пиретринов в комбинации с хлорированными углеводородами на устойчивых и неустойчивых комнатных мух. Борн, Дейвидсон (The effect of pyrethrins in combination with chlorinated hydrocarbons on resistant and nonresistant house flies. Born Dewey E., Davidson Ralph H.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 4, 413—414 (англ.)

Определено токсич. действие альдрина, дильдрина изодрина (I), хлордана и гептахлора (II) отдельно и в комбинациях с пиретринами (III) на устойчивых и неустойчивых к ДДТ *Musca domestica* L. Смертность устойчивых мух от всех комбинированных соединений была выше (в пределах ошибки опыта) суммы смертностей, полученных от компонентов, испытанных отдельно. При использовании неустойчивых мух был получен добавочный эффект для всех соединений, кроме II и I, которые в комбинации с III дали образец явного антагонизма. Е. Г.

22965. Локальное действие органических растворителей на тело домашней мухи. Кохер, Ашер (Topical application of organic solvents to houseflies. Kocher C., Ascher K. R. S.), Riv. parassitol., 1954, 15, № 2, 103—109 (англ.)

Проведено систематич. исследование токсичности некоторых масел и обычных р-рителей, применяемых при исследованиях локального воздействия инсектицидов на мух. Для определения токсичности р-рители и масла наносились на нижнюю сторону брюшка мухи (при 23°). Установлено, что из 47 исследованных в-в 14 (петр. эф., C_6H_6, C_6H_{12}, CH_3OH, C_2H_5OH, изо-C_3H_7OH, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3COOC_2H_5$, $(CH_3)_2CO$, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_3Cl_3$, CH_3CN и прованское масло) при дозе 0,0004 *мл* не токсичны. А. Б.

22966. Действие добавок боратов на активность гербицидов. Стоун, Рейк (Effect of borate additives on herbicides. Stone J. D., Rake D. W.), Agric. Chemicals, 1955, 10, № 5, 36—38, 123, 125 (англ.)

Лабораторными опытами и в теплице установлено, что бораты при внесении их в почву подавляют развитие микроорганизмов, вызывающих инактивацию 2,4-Д. Установлена эффективность при внесении в почву гранулированного препарата, содержащего 7,5% 2,4-Д и 92,5% бората Na в борьбе с многолетними сорняками: вьюнком полевым (*Convolvulus arvensis*), васильком (*Centaurea picris*), чертополохом (*Cirsium arvense*) и др. Ю. Б.

22967. Фумигация бромистым этиленом и бромистым металом яблок, зараженных личинками яблоневой плодовой мухи. Ричардсон (Ethylene dibromide and methyl bromide fumigation of apples infested with apple maggots. Richardson Henry H.), J. Econ. Entomol, 1955, **48**, № 4, 483—484 (англ.)

В небольших по масштабу опытах дибромэтан (I) оказался против личинок (Л) яблонной плодовой мухи *Rhagoletis pomonella* Walsh эффективнее CH_3Br (II). I вызвал полную гибель Л в течение 2 час. (т-ра 21—25°) при дозе 4 *г/м³*, а II — при дозах 20—32 *г/м³*. При т-ре 30° в дозировке 2 *г/м³* I дал 98,6% гибели Л, а II при дозе 10 *г/м³* — 99,6%. Е. Г.

22968. Токсичность некоторых инсектицидов для долгоносиков *Sitona cylindricollis* Fahr. и предохранение всходов культуры. Аллен, Аскью (Toxicities of certain insecticides to the sweetclover weevil, *Sitona cylindricollis* Fahr. (Coleoptera: Curculioridae), and the protection of seedling crops. Allen W. R., Askew W. L.), Canad. J. Agric. Sci., 1955, **35**, № 4, 344—349 (англ.)

В лабор. и полевых опытах изучена токсичность для долгоносика (*Sitona cylindricollis* Fahr.) дильдрина (I), гептахлора (II), паратиона (III), ДДТ (IV), малатиона, токсафена (V) и метацида (VI). В лабор. опытах наиболее токсичными оказались I, II, III и наименее — V. В полевых условиях применение I и II при норме расхода 0,56 *кг/га* дает лучшее предохранение донника белого от долгоносика, чем применение III, IV и VI, и значительно увеличивает урожай культуры. Ю. Б.

22969. Методы анализа при определении малых количеств инсектицидов. Картер (Status of analytical methods with respect to the determination of minimal quantities of insecticides. Carter R. H.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 4, 424—425 (англ.)

Рассмотрены некоторые общие особенности аналитич. методов определения малых кол-в инсектицидов в пищевых продуктах с целью установления соответствия кол-в остатков с предельно допустимыми нормами (методы взятия проб, выделение токсиканта, очистка экстрактов и методы анализа). Отмечено, что для получения более достоверных результатов желательно применение не какого-либо одного метода, а двух или более, по возможности, включая и биологич. метод. Ю.Ф.

22970. Влияние массовой борьбы с вредителями на биоценоз леса. Крамер (Der Stand unseres Wissens über die Auswirkung großflächiger Schädlingsbekämpfung auf Waldbiozönosen. Ein Sammelbericht über den Stand des Wissens. Cramer H. H.), Z. Pflanzenkrankh., 1955, **62**, № 7, 422—435 (нем.; рез. англ.)

Подробный обзор, посвященный действию на птиц, зверей и полезных насекомых обработки леса инсектицидными препаратами мышьяка, вератрина, ротенона, пиретринов, динитро-*о*-крезола, ДДТ и ГХЦГ. Ю. Б.

22971. Предполагаемая опасность употребления масла, полученного из маслин с деревьев, подвергшихся обработке синтетическими инсектицидами. Мелис (Considerazioni sugli eventuali rischi derivanti dalla presenza di residui tossici nell'olio estratto da olive difese con insetticidi di sintesi. Melis Raffaele), Olivicoltura, 1955, **10**, № 3, 1—9 (итал.)

Обсужде. ы токсич. свойства хлорсодержащих (дильдрин, альдрин, ДДТ) и фосфорорганич. (паратион, малатион, диазинон) инсектицидов, используемых для защиты оливковых деревьев от мухи *Dacus*. В особенности подробно обсуждена возможность кумулятивного действия инсектицидов и хронич. отравления при использовании в пищу такого масла. Автор приходит к выводу, что наименее опасно использовать для защиты оливковых деревьев диазинон. Л. Я.

22972. Строение и фунгицидные свойства некоторых солей четвертичных аммониевых оснований. Мельников Н. Н., Скалозубова А. В., Русакова А. А. В сб.: Органич. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 233—237

Изучена фунгицидная и бактерицидная активность ряда солей четвертичных аммониевых оснований типа $ROC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ (I); $ROC_6H_4CH_2N^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)_2Cl^-$ (II); $ROC_6H_4CH_2N^+{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCl^-$ (с замыканием кольца от N к последнему CH) (III), полученных присоединением к триметиламину, диметилбензиламину и пиридину равномолекулярных кол-в алкоксибензилхлоридов, представляющие собой белые кристаллич. в-ва, расплывающиеся на воздухе. Т-ра плавления хлороплатинатов: I — R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17} — 194, 193—194, 191—192, 137—142, 196—198; II — R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17} — 112—115, 110—113, 175, 102—104, 80—81, 195; III—R= =CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17} — 176—178, 190, 110—112, 181—182, 185—187, 198—200. Свойства солей изучены на спорах пыльной головни (*Ustilago avenae*), чистых культурах *Aspergillus oryzae* и плоской бактерии № 1, разрушающей НК. Все в-ва слабо активны как фунгициды; более — как бактерициды. Активность в-в возрастает с увеличением эфирного радикала. М. Г.

22973. Активность против пероноспоры, стойкость и перемещение цинковой соли этилен-*бис*-дитиокарбаминовой кислоты на виноградной лозе. Фонтана, Цампиги (Attività antiperonosporica, persistenza e traslocazione dell'etilen bis ditiocarbammato di zinco sulla vite. Fontana Paolo, Zampighi Giuseppe), Ann. chimica, 1954, **44**, № 12, 988—996 (итал.)

Проведено сравнительное изучение активности против пероноспоры на виноградной лозе препаратов дитан Z-78 (50%-ная Zn-соль этилен-*бис*-дитиокарбаминовой к-ты) (I), содержащей 8% Cu, смеси дитана Z-78 и каффарского порошка (43% Cu), бордоской смеси и каффарского порошка с 16% Cu. Установлено, что I устойчив к хим. воздействию атмосферы (в сухую погоду кол-во I на листве за 10 дней снижается только на 3,5%), но легко смывается дождями. I обладает свойством перемещаться: на молодых листьях, образовавшихся после обработки лозы препаратом I, содержание I составило 0,015—0,26 *мг/г* ткани листа. В пределах использованных конц-ий (0,3—1,5%) активность I сравнима с таковой для солей Cu и не изменяется в смесях с последними. Л. Я.

22974. Остаточное дезинфицирующее действие поверхностей. I. Длительное гермицидное действие сухих поверхностей, обработанных *о*-фенилфенолом. Лестер, Данклин (Residual surface disinfection. I. The prolonged germicidal action of dried surfaces treated with orthophenylphenol. Lester William, Jr, Dunklin Edward W.), J. Infect. Diseases, 1955, **96**, № 1, 40—53 (англ.)

В лабор. условиях изучено гермицидное действие *о*-фенилфенола (I) в виде р-ров препарата «О-сил» состава (в %): I 12, рицинолеата калия 25,8, денатурированного спирта 7,2, пропиленгликоля 7,5, глицерина 2,5, воды 45. Испытано действие различных поверхностей, обработанных I, на пневмококки, гемолитич. стрептококки и микроорганизмы сухой ком-

натной пыли. Описаны методы обработки различных поверхностей р-рами I и испытания гермицидной активности поверхностей. Оптимальное гермицидное действие I наблюдалось при влажности воздуха 52% и наличии насыщающих паров триэтиленгликоля. Продолжительность действия I один месяц. С. И.

22975. Селективность гербицидов, обусловленная специфическим действием растений на примененные соединения. Уэйн (Herbicidal selectivity through specific action of plants on compounds applied. Wain R. L.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 2, 128—130 (англ.)

Обзор работ по выяснению механизма действия на растения 2-метил-4-хлорфенокси-γ-масляной к-ты, 2,4-дихлорфенокси-γ-масляной к-ты и других арилоксимасляных, арилоксигептановых, арилоксикапроновых и арилоксиоктиловых к-т. К. Б.

22976. Проникновение и устойчивость в почве 3-(n-хлорфенил)-1,1-диметилмочевины. Берк (Penetration of and persistence in soil of the herbicide 3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea (CMU). Birk L. A.), Canad. J. Agric. Sci., 1955, **35**, № 4, 377—387 (англ.)

Изучены проникновение и устойчивость хлорфенилдиметилмочевины (I), внесенной в глинистую почву в кол-ве 1,79—71,68 *кг/га* в июне 1952 г. Остатки препарата в почве определялись хим. и биологич. методами с использованием в качестве объектов озимой пшеницы и овса. В сезон 1952 г. 90% I содержалось в верхнем слое почвы на глубине до 5 *см*, а весной 1953 г. до 44% I проникло на глубину> 5 *см*, а 13,4% препарата содержалось в слое почвы на глубине 10—20 *см*. В течение первого года разлагается ~90% начального кол-ва I, а в течение второго года 62% остатка. Токсичность I в почве сохраняется очень долго. При норме расхода 17,9—35,8 *кг/га* токсичность I для овса проявляется в течение 3 лет. Ю. Б.

22977 Д. Удерживаемость репелентов насекомых в эмульсиях на месте применения. Гердинг (The retention of an insect repellent in emulsified bases at the site of application. Gerding Paul William. Doct. Diss., Purdue Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 2, 274—275 (англ.)

22978 П. Родентицидный состав (Verfahren zur Herstellung eines rodentiziden Schmelzprodukten.) [Geigy J. R. A.-G.]. Швейц. пат. 289305, 01.07.53 [Chimia, **7**, № 8, 187 (нем.)]

Сплавленный продукт содержит, главным образом, 3-(α-фенил-β-ацетилэтил)-4-оксикумарин, получаемый нагреванием 4-оксикумарина с бензальацетоном до т-ры не ниже 120°. К. Б.

22979 П. Способ выделения чистого γ-гексахлорциклогексана из смесей изомеров, содержащих не менее 40% γ-изомера (Procédé pour l'obtention du γ-hexachlorocyclohexane pur à partir de mélanges d'isomères de l'hexachlorocyclohexane qui contiennent au moins environ 40% de l'isomere) [Dr. F. Raschig G. m. b. H.]. Франц. пат. 1057327, 8.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 119 (франц.)]

Смесь изомеров нагревают с диоксаном и при охлаждении выделяют двойное соединение γ-ГХЦГ с диоксаном; его отделяют от маточного р-ра и разлагают на составные части. Н. С.

22980 П. Стабилизованные препараты гексахлорциклогексана (Stabilized benzenehexachlorine compositions) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 153222, 1.10.53

Для стабилизации смешивающихся масляных препаратов γ-ГХЦГ, содержащих р-ритель и диспергирующий агент, предлагаются добавки произвольных окиси этилена с общей ф-лой OCH_2CHCH_2X (где X — арилоксигруппа). М. М.

22981 П. Метод борьбы с мухами и препараты, содержащие синергическую смесь токсических веществ. Хансен (Method of fly control and synergistic toxicant combination therefor. Hansen James W.) [California Spray-Chemical Corp.]. Пат. США 2714572, 2.08.55

Инсектицидный препарат содержит в качестве активного начала γ-ГХЦГ (I) и смесь 1,1-ди-(n-хлорфенил)-2-нитроалканов (II), у которых алкильная группа содержит 2—4 С-атома. Соотношение I : II составляет от 0,2 : 1 до 10 : 1, преимущественно 1 : 2. Препарат применяют в тех же случаях, как и препараты I, но при значительно меньших нормах расхода. Пример: 2 ч. 1,1-ди-(n-хлорфенил)-2-нитробутана + 1 ч. 1,1-ди-(n-хлорфенил)-2-нитропропана. Ю. Б.

22982 П. Фумигант. Тейлор, Хатчисон, Холм (Räuchermittel zur Ungezieferbekämpfung. Taylor James, Hutchison Alexander Cantlay, Holm John Macfie) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 885499, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1812—1813 (нем.)]

Средство для уничтожения и отпугивания паразитов и насекомых содержит испаряющийся при нагревании инсектицид, напр. γ-ГХЦГ, NH_4NO_3 и твердый сенсибилизатор для термич. разложения NH_4NO_3 (гипофосфит щел., щел.-зем. металла или аммония, оксалат закисного Fe, оксалат Sn, формиат окисного Fe или ацетат окисного Fe). И. М.

22983 П. Метод получения фосфорорганических инсектицидов. Пянка, Чеймберс (Procédé pour la préparation de composés organiques du phosphore doués de propriétés insecticides. Pianka M., Chambers V. H.). Франц. пат. 1056773, 2.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1191 (франц.)]

Метод состоит в нагревании с конденсирующим агентом (2 моля минер. щелочи) *бис*-диалкиламида галоидфосфорной к-ты для конденсации его двух молекул. С. И.

22984 П. Способ получения фосфониевых эфиров с инсектицидными свойствами (Procédé pour la fabrication des esters phosphoniques ayant une action insecticide) [Firma C. F., Spiess & Sohn, Firma Norddeutsche Affinerie]. Франц. пат. 1074790, 8.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 397, 399 (франц.)]

Инсектицидные соединения общих ф-л: $(RO)(R^1O)P(O)CR^2R^3 — C(O)R^4$ и $(RO)(R^1O)P(O)CR^3(CH_2)_4CO$, где R и R^1 — C_1 — C_{10}-алифатич. радикалы, R^2 — H или галоид, R^3 — оксифенильная группа, содержащая, предпочтительно, галоид или нитрогруппу, R^4 — алкил, фенил, замещ. фенил, аралкил, алкокси или феноксигруппа, получают действием замещ. щел. фенолятов на соединения вышеуказанных ф-л, где R, R^1, R^2 и R^4 — то же, что и выше, а R^3 — галоид. О. С.

22985 П. Состав против клещей, содержащий дигидразиды. Шор (Miticidal dihydrazide composition. Shore Jacob) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2663664, 22.12.53

Состав в основном содержит дисперсию от 0,5% до 5 вес. % ациклич. дигидразида алифатич. дикарбоновой к-ты в инертном порошке в качестве носителя, причем к-та является насыщ., незамещ. с прямой цепью и содержит 3—10 С-атомов. Ц. Г.

22986 П. Препарат против моли. Гарверич (Malskyddsmedel. Garverich E. S.) [Pennsalt International Corp.]. Швед. пат. 144048, 9.02.54

Препарат состоит из 85—95 ч. фторосиликата NH_4, 2—10 ч. безводн. K_2SO_4, 1—5 ч. антимонилтартрата K, 1—5 ч. смачивателя и не содержит Al, Cu и Fe. К. Г.

22987 П. Токсические для насекомых продукты реакции оксиароматических соединений и щелочных солей ортокремневой кислоты. Лайонс (Insect toxicant reaction product of hydroxyaromatic and alkali orthosilicate compounds. Lyons Frank H.) [E. L. Bruce Co.]. Пат. США 2711987, 28.06.55

В качестве токсич. для насекомых препарата патентуется 2—20% водн. р-ры продукта р-ции 1 моля $(NaOH)_4SiO_2$ (I) с 1—3 молями оксиароматич. соединений (II), как напр. β-нафтол, фенол, Cl_4C_6HOH, пентахлорфенол, другие галоидфенолы, крезолы, галоидкрезолы, антрол и оксифенолы. Для получения препарата к разб. водн. р-ру I при перемешивании добавляют II и заканчивают р-цию после полного растворения твердых компонентов. Препарат реагирует с известью, образуя нерастворимые в воде токсич. для насекомых в-ва. Его применяют в качестве пестицидной добавки к цементу и для борьбы с насекомыми, разрушающими древесину, напр. подземными термитами. Ю. Б.

22988 П. Способ получения средства с отпугивающим насекомых действием. Утцингер (Verfahren zur Herstellung eines Mittels mit insektenabhaltender Wirkung. Utzinger Gustav Eduard). Швейц. пат. 303184, 1.02.55 [Chimia, 1955, **9**, № 8, 194 (нем.)]

Препарат содержит наполнитель и соединение с общей ф-лой $RCOCH(R^1)CON(R^2)R^3$, где R, R^2 и R^3 — алкил, а R^1 — замещенный алкильный радикал. Ю. Б.

22989 П. Средства уничтожения насекомых (Insektenvertilgungsmittel) [Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Швейц. пат. 303953, 1.03.55 [Chimia, 1955, **9**, № 8, 193—194 (нем.)]

Инсектицидный препарат состоит из органич. инсектицида и активатора, молекула которого содержит два бензольных кольца, связанных друг с другом двухвалентной группой или атомом, не являющимся металлом. Ю. Б.

22990 П. Способ получения инсектицидных отложений (Verfahren zur Herstellung von insektizid wirkenden Belägen) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 305358, 2.05.55 [Chimia, 1955, **9**, № 8, 193 (нем.)]

Для получения устойчивых инсектицидных отложений инсектицид в горячем расплавленном состоянии разбрызгивают по поверхности охраняемого от вредителей объекта. Ю. Б.

22991 П. Способ получения новых соединений фенола и их применение (Nouveaux composés phénoliques, procédé pour leur préparation et utilisation de ces composés) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1067986, 21.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 233 (франц.)]

Способ произ-ва новых инсектицидных, фунгицидных и бактерицидных препаратов состоит в том, что пестицидные фенолы (I), содержащие в известных случаях заместители, усиливающие их кислотные свойства (напр., пентахлорфенол), вводят в р-цию с высокомолекулярными основными продуктами конденсации (II) НСНО с соединениями, содержащими хотя бы одну группу атомов $-N=C(-N<)-N<$ (напр., гуанилмочевина, меламин, аминотриазины или гуанилмеламины). Можно получать эти соединения на волокнах, пропитывая их I в виде р-ра или дисперсии, просушивая и затем пропитывая р-ром или дисперсией II. К. Б.

22992 П. Метод изготовления свободнотекучего состава, содержащего четвертичное аммониевое соединение. Стейнер (Process of preparation of free flowing composition containing quaternary ammonium compound. Stayner Richard D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2702774, 22.02.55

Метод получения сухого, теплостойкого, свободнотекучего гермицидного состава, содержащего четвертичное аммониевое соединение, состоит в смешении в водн. среде три- или тетранатрийфосфата с 1—20 вес.% метилсульфата алкилфенилтриметиламмония (алкил имеет 12—15 С-атомов) и просушивании образовавшегося состава при 109—150°. Б. Т.

22993 П. Производные фталимида (Phthalimide derivatives) [Velsicol Corp.]. Австрал. пат. 158972, 7.10.54

Фунгицид содержит вещество с указанной ф-лой, где R — алкил-, циклоалкил-, алкенил-, арил- и аралкилгруппы, содержащие менее 22 С-атомов. Ю. Б.

22994 П. Способ получения фунгицида бактериального происхождения. Пешон (Förfaringssätt för framställning av en fungicid substans av bakteriellt ursprung. Pehrson S. O.) [AB Kabi]. Швед. пат. 148543, 25.01.55

Способ состоит в том, что целлюлозный материал, напр. свежую древесную массу, взвешивают в стерильной воде и вводят в солодовый или сусловый агар, который засевают микроорганизмами, разрушающими древесину, напр. возбудителями красной или синей гнили. Из зон ингибирования роста этих микроорганизмов выделяют их антагонисты — грамотрицательные, неспорообразующие палочки группы *B. coli*, чистые культуры которых после стерилизации и концентрирования применяют как фунгицид. К. Г.

22995 П. Гербицид из содержащей серу окиси железа. Крейллор (Treatment of sulphur containing ferric oxide. Kreillor F. B.). Англ. пат. 716186, 29.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4226 (англ.)]

Содержащая серу Fe_2O_3, полученная при очистке каменноугольного газа, нагревалась и обрабатывалась паром для удаления вредных примесей и в дальнейшем использовалась как гербицид. Обработка производилась в наклонных трубах, с наружным подогревом, по которым Fe_2O_3 перемещается с помощью шнеков и продувается струей пара, движущейся в том же направлении. З. П.

22996 П. Метод и состав для стимулирования прорастания семян. Кларк, Доан, Кинан (Process and composition for promoting uniform seed germination. Clarke Edgar W., Doan Robert B., Keenan Vincent J.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США, 2706151, 12.04.55

Состав для обработки семян, способствующий их более быстрому и полному одновременному прорастанию, состоит из водн. р-ра алкилбензолсульфоната, в которой алкил содержит 9—15 С-атомов, соли хлорофилла, и в-в, дающих ионы фосфата и K. Н. А.

22997 П. Способ повышения урожая полезных растений. Флайг, Зальбах (Verfahren zur Steigerung der Erträge von Nutzpflanzen. Flaig Wolfgang, Saalbach Eberhard) [Forschungsanstalt für Landwirtschaft]. Пат. ФРГ 930758, 25.07.55

Для повышения урожая культурных растений вносят в почву или обрабатывают растения при норме расхода 1—10 *кг/га* порошками, р-рами, суспензиями или смесями с удобрениями замещ. и незамещ. *о*-хинонов, замещ. окси-*о*-хинонов (I), окси-*п*-хинонов, I, способных реагировать в таутомерной форме, гидрохинонов, напр. 2-метил-5-изопропилгидрохинон (II), пентаокси-, тетраокси-, гексаокси- и 1,4-диоксиантрахинонов, 1,2-антраценхинона, 2-метил-3-окси-1,4-нафтохинона, ди-(*трет*-бутил)-*о*-бензохинона, ди-(*трет*-бутил)-гидрохинона, ди-(*трет*-бутил)-пирокатехина. Применением II в полевых условиях достигнуто повы-

шение урожая кукурузы на 9—15%, картофеля до 30%, сахарной свеклы на 10%. Ю. Б.

См. также: Инсектициды: синтез 22387, 22577; Строение 22587; анализ 22792; получение 23406, 23408; защита древесины 24014; механизм действия 7602Бх; токсикология 8295Бх, 8382Бх. Бактерициды и фунгициды: получение 23488, 23653; предохранение пищевых продуктов 24330, 24332, 24335, 24362; предохранение кожи 24381, 24409. Регуляторы роста: синтез 22400, 22500; получение 23490, 23491; мульч-бумага 24125; действие на растения 7801Бх, 7802Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

22998. Современные гальванические элементы. **Бэдэною** (Pile electrice moderne. Bădănoiu Maria), Studii şi cercetări fiz., 1955, **6**, № 1, 121—130 (рум.)

Приведены результаты исследований, проведенных с целью выявления оптимальной конструкции и условий работы гальванич. элемента с AgCl, основанного на электрохим. цепи — Zn | NH_4Cl | AgCl(Ag) +. В качестве положительного электрода использовалась посеребренная пластинка из чистого AgCl. Отрицательными электродами служили две амальгамированные Zn-пластинки, электродом —20—30%-ный р-р NH_4Cl с добавкой 0,2% $HgCl$. Э. д. с. элемента равна 1,04 *в* и к концу разряда достигает 0,9 *в*, внутреннее сопротивление составляет 0,5—0,6 *ом* и падает во время разряда, благодаря образованию металлич. Ag. Емкость элементов зависит от объема AgCl и соответствующее теоретич. 0,187 *а/час* на 1 *г* AgCl. Положительные электроды изготовлялись путем расплавления, отливки и прокатки AgCl до необходимой толщины. Для предотвращения саморазряда элемента положительный электрод обертывался фильтровальной бумагой и подвешивался на небольшом расстоянии от основания. Описаны существующие элементы с CuO, способы приготовления положительных и отрицательных электродов и их монтаж в элементах, анодные и катодные р-ции при их разряде. Даны основные характеристики, преимущества и области применения купроновых элементов. Я. М.

22999. Топливные элементы. 2. Низкотемпературные элементы. Дальнейшее развитие проблемы. **Адамс** (Fuell cells. 2. Low temperature cells, future developments. Adams A. M.), Chem. and Process Engng, 1954, 35, № 8, 238—240, 246 (англ.)

Обзорная статья, в которой описаны водородно-кислородные элементы с щел. электролитом. Сравнительно подробно описан элемент Бейкона (F. T. Bacon, Англ. пат. 667298 и РЖХим, 1954, 45232). Указаны новые эффективные катализаторы для окисления угля. Библ. 42 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 4457. Р. Б.

23000. Электролитическое осаждение перекиси свинца. Часть IV. Удаление перфорированного полного металлического сердечника из электролитически осажденной основы путем нагрева сердечника при пониженном давлении. **Сибасаки** (電着二酸化鉛電極に關する研究. 第4報. 內部減壓加熱式有孔中空基體心除去法. 柴崎安一), 工業化學雜誌, Kōge kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 8, 578—579 (япон.)

Для получения электролитич. путем электродов из PbO_2 применяется перфорированный полый сердечник, покрытый снаружи слоем из смеси парафина с графитом. Для удаления сердечника парафино-графитный слой расплавляется нагреванием сердечника. Нагревание осуществляется с помощью спирали, или лучше горячей воды, вводимых внутрь сердечника. Уменьшая давление внутри сердечника или повышая давление снаружи, удается убрать расплавленную парафино-графитную смесь через полость сердечника, пропуская ее сквозь перфорацию. При этом не повреждается слой PbO_2. Предыдущее сообщение см. Kōge kagaku дзасси, 1952, 55, 63. Б. Г.

23001. Изучение паст свинцовых аккумуляторов. Часть 3. Абсорбция двуокиси углерода пастой и ее влияние на аккумуляторные пластины. **Такагаки** (鉛蓄電池ペーストに關する研究. 第3報. ペーストの炭酸ガス吸收 と極板性能との關係. 高垣德二郎), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 6, 308—310 (япон.; рез. англ.)

Сравнение характеристик положительных аккумуляторов пластин, изготовленных на пасте, полученной смешением 1 *кг* глета с 175 *см*³ 14%-ного р-ра H_2SO_4 при 20°, в зависимости от абсорбции ею CO_2 из воздуха, показало, что указанная абсорбция значительно сокращает срок службы положительных пластин. Объясняется это ослаблением контакта между частицами активной массы на поверхности положительных пластин во время формирования. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 13534. В. Л.

23002. Физико-химические основы успехов в развитии тяговых аккумуляторов и возможности их практического осуществления. **Бронштерт** (Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Fortschritte des Fahrzeug-Akkumulators und die Möglichkeit ihrer praktischen Verwirklichung. Bronstert Franz), Elektr. Bahnen, 1955, **26**, № 10, 230—239 (нем.)

Высокие требования, предъявляемые к современным тяговым ж.-д. батареям (разрядные токи до 900 *а*, прерывистый режим работы с высокими нагрузками на старте, миним. вес и максим. срок службы) привели к следующим конструктивным особенностям свинцовых аккумуляторных батарей. Положительные пластины применяются либо трубчатого типа, причем эбонитовые панцырные трубки заменяются трубками из мипора, либо намазные пластины типа «дурос», обработанные H_3PO_4 для упрочнения активной массы. Отрицательные пластины намазные из свинцового порошка, прессованные, со сроком службы до 1400 разрядов. Расширителем служит древесная мука и лигнин. Деревянный сепаратор заменяется мипор-сепаратором, который должен быть стойким против H_3PO_4, если аккумулятор собран с пластинами «дурос». Стекловойлок для сепарации не применяется, а употребляется только для защиты активной массы положительной пластины от опозания и выкрашивания. Материалом для баков служит эбонит. Батарейные ящики готовятся из листового железа 1,5 *мм* с резиновой обкладкой и антикоррозионной защитной покраской. Ящики монтируются на спец. тележках, что обеспечивает быструю замену разряженных батарей. Б. Г.

23003. Метод быстрого исследования сульфатации аккумуляторных пластин. **Роз** (A rapid test for sulfation. Rose C. C.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 7, 157C — 159C (англ.)

Предлагается способ быстрого исследования сульфатации (С) отрицательных пластин свинцово-кислотного аккумулятора, дающий хорошо воспроизводимые результаты. Режим испытания для батареи емк. 100 *а·час*: выдержка в течение 4 суток, разряд (Р) током 40 *а* до 1,7 *в*, заряд (З) током 5 *а* в течение 22 час., Р

током 40 *a* 1 час, З током 10 *a* 5 час., выдержка 18 час., Р током 40 *a* 0,5 часа, З током 10 *a* 6 час., Р током 40 *a* 0,5 часа и З током 5 *a* — 17 час.; все испытание проводится при погружении аккумулятора в воду при т-ре ~ 66°. Указанное испытание воспроизводит изменения отрицательных пластин, наступающие вследствие С, не осложненные повреждением других компонентов батареи. Исследуя влияние различных факторов на С отрицательных пластин, установлено, что уменьшение уд. веса H_2SO_4 до 1,260 и ниже значительно увеличивает стойкость пластин; подобное влияние оказывает применение резиновой изоляции, добавка ~ 6% Sb в состав положительной решетки, употребление миним. кол-ва расширителя (в пределах 3%). В. Л.

23004. Новое в исследовании щелочных аккумуляторов. Винклер (Neue Erkenntnisse über alkalische Akkumulatoren. Winkler H.), Dtsch. Elektrotechnik, 1955, 9, № 8, 300—305 (нем.)

Обзор исследований автора в области щел. аккумуляторов (А). Указывается на недостаточно четкое определение понятий Ni-Fe и Ni-Cd A, так как в состав отрицательного электрода Ni-Cd A вводят некоторое кол-во Fe, предотвращающее укрупнение тонкоизмельченного порошка Cd. В Ni-Fe A Fe находится в активном состоянии, которое обусловлено наличием сульфидных соединений, в Ni-Cd A Fe пассивно. При разряде Ni-Fe A Fe окисляется вначале до FeO, а не до $Fe(OH)_2$. Заряд Ni-Fe A происходит в две ступени с обильным выделением H_2 на 2-й ступени; заряд Ni-Cd A происходит в одну стадию, в самом конце которой начинает выделяться H_2. Во время разряда Ni-Fe A образуется H_2, при разряде Ni-Cd A газовыделения не наблюдается, так как лишь активное Fe в щел. р-ре бурно реагирует с выделением H_2. Электролитич. путем можно пассивное Fe активировать. Автору удалось получить чисто металлургич. путем активный Fe-порошок; А, изготовленный с его применением, можно разряжать без предварительной зарядки и обработки щел. р-ров. Приведены зарядно-разрядные кривые различных систем А: Ni — Bi, Ni — Co, Ni — Mo, Ni — Cu, Ni — Cu — Fe. Рассмотрен также вопрос работы серебряно-цинкового А с применением в качестве сепарации целлофана и поливиниловых спиртов. Показано, что в качестве положительной активной массы можно применять также $Bi(OH)_3$ и $Pb(OH)_2$; другие гидроокиси, в частности $Ni(OH)_3$, электрохимически пассивны. β-NiOOH, образующаяся на положительном электроде, активна; А может работать без предварительной активации. Описаны конструкции электродов. Известное явление увеличения срока службы А при добавлении LiOH (до 50 *г/л* $LiOH \cdot H_2O$) обусловлено адсорбцией последнего гидроокисью Ni, препятствующей укрупнению частиц. Наилучшей из добавок, увеличивающих емкость А, оказалась $Co(OH)_3$, добавка которой в положительную массу повышает емкость А на 30% (сверхемкость). $Co(OH)_3$ в качестве самостоятельного электрода непригодна, так как является электрохимически пассивной. Добавка Co в активную массу производится путем пропитки готовой массы р-ром солей Co. В. Л.

23005. Получение парманганата аммония анодным растворением ферромарганца. Агладзе, Гдзелишвили (ამონიუმის პერმანგანატის მიღება ფერომანგანუმის ანოდური გახსნით. აგლაძე რ., გძელიშვილი მ.), საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის გამ., Сообщ. АН ГрузССР, 1955, 16, № 8, 615—620 (русс., груз.)

Изучался процесс получения NH_4MnO_4 анодным растворением ферромарганца состава (в %): Mn 77,18, Fe 14,46, Si 1,18, P 0,35, C 6,47 в р-рах $(NH_4)_2SO_4$ при D_a 10—20 *а/дм²*. Выход по току 37%. Процесс растворения ферромарганца значительно улучшался при добавлении в электролит некоторого кол-ва H_3PO_4. В качестве катодов применялись пластинки из нержавеющей стали. $D_к$ 12—20 *а/дм²*. Изучался также процесс анодного растворения ферромарганца в р-рах $(NH_4)_2HPO_4$. В этих опытах в качестве катодов применялись латунные трубки, охлаждаемые изнутри водой. Отмечено, что в зависимости от конц-ии электролита и *D* получаются р-ры, содержащие ионы Mn различной валентности, причем по мере повышения конц-ии $(NH_4)_2HPO_4$ от 50 до 400 *г/л* понижается выход перманганата по току и повышается выход по продукту. Применение в качестве электролита $(NH_4)_3PO_4$ (50—120*г/л*) привело к появлению в р-ре большого кол-ва шлама и к снижению выходов по току. Отмечено, что повышение т-ры даже до 40—50° снижает выход по току до 16%, т. е. в 2,5 раза по сравнению с выходом по току при 18°. Во всех опытах применялся стеклянный электролизер без диафрагмы. И. Е.

23006. Получение перманганата анодным растворением ферромарганца в водных растворах едкого кали. Агладзе, Берикашвили (პერმანგანატის მიღება მწვავე კალიუმის წყალხსნარში ფერომანგანუმის ანოდური გახსნით. აგლაძე რ., ბერიკაშვილი ი.), მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. Сообщ. АН Груз ССР, 1954, 15, № 6, 415—422 (груз.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 14463.

23007. Разработка промышленной технологии электрополировки труб. Богоявленская Н. В., Богрец Г. Н. В сб.: Новые методы электрич. обработки материалов. М.— Л., Машгиз, 1955, 78—91

Проведены исследования по подбору подходящего состава электролита для электрополировки внешней и внутренней поверхности прецизионных труб из нержавеющей стали 1Х18Н9Т (диам. 5 *мм* и выше, длина до 3,5 *м*) и оптимальных условий полирования, а также сконструированы высокопроизводительные установки, отличающиеся простотой, удобством в эксплуатации и обеспечивающие непрерывность процесса электрополировки и равномерное снятие металла по всей длине трубы. Рекомендуется электролит состава (в вес. %): H_3PO_3 60, H_2SO_4 20, H_2O 20. Рабочий интервал *D* 20—200 *а/дм²*, по т-ре 50—100°; в 1 *л* электролита можно отполировать 49 *дм²* поверхности труб. П. Щ.

23008. Прибор для электрополировки проб металлов (Elektrolytisches Poliergerät für Metallproben.), Orion, 1953, Aug. A, 8, № 21/22, 872

Описан спец. прибор, употребляющийся при металлографич. исследовании для электрополировки проб металлов. Проба металла служит анодом, катод — Pt или нержавеющая сталь. После полировки металл травится полировочной жидкостью или спец. р-ром. Для полировки сталей, чугуна, Al и его сплавов рекомендуется электролит состава (в ч.): $HClO_4$ (уд. в. 1,2) 2,96%-ный C_2H_5OH 7, глицерин 1. Я. Л.

23009. Заметки об анодировании Al. Брешани (Note sull'ossidazione anodica dell'alluminio. Bresciani Lino), Elettrificazione, 1953, 4, № 2, 4—6 (итал.)

23010. Основы гальваностегии. 2. Элементы. Серота (Science for electroplaters. 2. Elements. Serota L.), Metal Finishing, 1955, 53, № 4, 62—64, 71—72 (англ.)

Популярная статья о хим. элементах (понятие и классификация). Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 43537. З. С.

23011. Гальванотехника и отделка металлических поверхностей в Германии. Часть II. Шпрингер (Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung von Metallen in Deutschland. Springer Richard. Teil II.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, 45, № 7, 315—324 (нем.)

Обзор. Библ. 40 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 29447. Н. О.

23012. Проблема измерения рассеивающей способности в гальванических ваннах. Харт (Das Problem der Streukraftmessung in galvanischen Bädern. Hart Haus), Chem. Technik, 1955, **7**, № 9, 535—548 (нем.)

Обзор эксперим. методов измерения рассеивающей способности при электроосаждении металлов и методов оценки распределения металла на катоде. З. С.

23013. Нанесение гальванических покрытий на Mg и его сплавы. Тоюс (Englische Verfahren zur Elektroplattierung von Magnesium und seinen Legierungen. Thews Edmund R.), Metalloberfläche, 1953, **7B**, № 7, B110 — B111 (нем.)

23014. Золочение из цианистых электролитов. Мастаи (Doratura elettrolitica da bagni di cianuro. Mastai Gianni), Elettrificazione, 1955, № 5, Elettrochimica, 41—42 (итал.)

Электролит для золочения имеет состав (в *г/л*): AuSN 5, $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ 5, KCN 20; $D = 0{,}2—0{,}6$ *а/дм²*; т-ра 60—80°. Рекомендуется перемешивание р-ра вращающимися электродами с целью уменьшения изменения состава околокатодного слоя. Анодом может служить: чистое Au, графит, Ni, Cr. Добавка Na_3PO_3 увеличивает проводимость электролита. С увеличением D повышается выход по катоду и цвет осадка становится более ярким. Покрытию можно придать различный цвет путем добавок Cu, Ni, Ag в р-р. Н. Д.

23015. Электроосаждение серебра из аммиачных растворов. Сингх (Electrodeposition of silver from ammoniacal solution. Singh D.), J. Scient. Res. Banaras Hindi Univ., 1954—1955, **5**, № 2, 29—33 (англ.)

Изучено влияние D, т-ры и продолжительности электролиза на выход по току (ВТ) и качество Ag-осадков при электроосаждении Ag из аммиачных р-ров состава (в *г/л*): AgJ (свежеосажденное) 50, KJ 200, NH_4Cl 15, Na_2HPO_4 80, $NiCl_2$ 1,0, NH_4OH (22%-ный) 100 *см³*, pH 8,8—8,9. Показано, что при увеличении D от 1,0 до 1,6 *а/дм²* осадки становятся более мелкокристаллич., хорошо сцепляющимися и равномерными, а при большей D образуются дендриты. ВТ в большинстве случаев $\sim$100%. В начале электролиза осадки Ag получаются блестящие, мелкокристаллич. и сцепляющиеся, а при продолжительном электролизе (20 мин.) становятся темными, порошкообразными, несцепляющимися. Качество осадка улучшается с повышением т-ры до 50—60°. Влияние изученных факторов на качество Ag-осадка объясняется изменением скорости образования и роста кристаллов. З. С.

23016. Гальваническое осаждение серебряных покрытий и область применения матовых и блестящих твердых осадков в практике. Петерс, Фетцер (Die galvanische Abscheidung von Silberniederschlägen sowie der Anwendungsbereich von Matt-und Hartglanzniederschlägen in der Praxis. Peters W., Fetzer W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 9, 408—423 (нем.)

23017. Измерение распределения тока в кислом растворе для гальванического меднения. Уилхелм, Кайзер (The measurement of current distribution in an acid copper plating solution. Wilhelm E. J., Kayser Richard F.), Plating, 1955, **42**, № 4, 406—412 (англ.)

Рассмотрен метод измерения катодного распределения тока с помощью маленького ($\sim$1 *см²*) пробного электрода (ПЭ), помещаемого перед обследуемым участком основного катода (ОК), изолированно от последнего. Описано устройство ПЭ и схема его включения, предложенная Hull R. O. (Proc. Amer. Electroplaters Soc., 1939, **27**, 52). В этой схеме ток, проходящий через ПЭ, измеряется амперметром, а для компенсации внутреннего сопротивления миллиамперметра последовательно с ним включаются сухой элемент и реостат; равенство потенциалов ПЭ и ОК контролируется вольтметром. Эта схема испытана в р-ре $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и H_2SO_4, изучено влияние размеров ПЭ, состояния его поверхности и D на правильность результатов измерений. Установлено, что в схеме Хулла равенство потенциалов ПЭ и ОК достигается лишь через 40—50 мин. после включения. Причину этого авторы видят в том, что сухой элемент, введенный в измерительную цепь, сразу после включения создает на ПЭ D и поляризацию, отличную от поляризации на ОК. Предложена упрощенная схема без сухого элемента, в которой ПЭ и ОК замыкаются только через миллиамперметр, а последний может закорачиваться ключом. В момент установки ПЭ в ванну миллиамперметр закорочен, чем обеспечивается равенство D и поляризаций на ПЭ и ОК; через 3 мин. ключ размыкается и по миллиамперметру отсчитывается сила тока на ПЭ. Ошибка, вносимая внутренним сопротивлением миллиамперметра, устраняется применением калибровочной кривой, построенной предварительно в электролизере с однородным полем. Предложена рецептура регенерации поверхности ПЭ и удаления с него Cu, осажденной при предшествующих измерениях путем катодной обработки в горячем р-ре Na_3PO_4 с последующим травлением в крепком р-ре смеси H_2SO_4, HNO_3 и HCl. Метод не требует сложной аппаратуры, ПЭ легко регенерируется, измерения быстры, результаты хорошо воспроизводимы; недостаток — необходимость построения калибровочной кривой. Для проверки и испытания метода с упрощенной схемой измерено с помощью ПЭ распределение тока на плоском Cu-катоде, расположенном параллельно аноду, когда катод втрое короче анода. В. М.

23018. Механизм сглаживания при меднении из цианистого электролита периодически реверсируемым током по методу Вестингхауза. Хейлинг (Der Mechanismus der Einebnung bei der cyanidischen Verkupferung nach den Westinghouse-PR-(Umpol)-Verfahren. Heiling H. M.), Metall, 1955, **9**, № 17—18, 764—767 (нем.)

Рассматривается механизм сглаживания катодной поверхности в процессе электроосаждения Cu из цианистых р-ров реверсированным током (РТ) и приводятся эксперим. результаты изменения сглаживания в зависимости от различных факторов. Сглаживание Cu-поверхности является следствием анодного эффекта. При анодном импульсе определенной величины и продолжительности на поверхности электрода образуется окисная пленка Cu_2O, обладающая выпрямляющим действием: анодное растворение происходит в «слабых» местах пленки в виде электрич. пробоев. Такими местами являются выступы поверхности электрода. Образованию окисной пленки способствует низкая конц-ия свободного циана и высокая конц-ия щелочи, высокая D_a и продолжительный период анодной поляризации. Показано, что эти же факторы улучшают сглаживание Cu-поверхности при электролизе РТ. При увеличении D_k сглаживание Cu-поверхности возрастает. Введение спец. добавки улучшает качество сглаживания, причем имеется оптимальная конц-ия добавки, выше и ниже которой сглаживание ухудшается. Высказывается мнение, что добавка осаждается на выступах поверхности и вызывает прерывистость образующейся при анодном импульсе пленки, что способствует преимущественному растворению выступов. З. С.

23019. Ванны для электроосаждения меди. Бризе (Kupferbäder. Briese W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, 45, № 2, 65—67 (нем.)

Рассматриваются область применения, состав, преимущества и недостатки медных цианистых ванн, режимы электроосаждения Cu, свойства гальванич. осадков и технологич. особенности процесса. См. также РЖХим, 1954, 41881. П. Щ.

23020. Техника применения декоративных покрытий на сплавах алюминия в США.— (Tecnica statunitense per le applicazioni di rivestimenti decorativi su leghe lavorate di alluminio.—), Galvanotecnica, 1954, 5, № 12, 279—282 (итал.)

После полировки изделия из Al-сплавов обычно обезжиривают и осветляют в HNO_3, обрабатывают в горячей 15%-ной H_2SO_4 и в цинкатном р-ре состава (в *г/л*): NaOH (техн.) 438, ZnO 82 при 27°; время отработки до 1 мин. Меднение производится в электролите состава (в *г/л*): CuCN 35, NaCN 41,9, Na_2CO_3 26, смесь виннокислых Na и K 50 при 38—54° и pH 10,2—10,5; начальная D 2,6 *а/дм*, а затем при D 1,3 *а/дм*². После такой подготовки изделия покрываются латунью или Ag. Ю. М.

23021. Испытания гальванических ванн в ячейке Хулла. Часть II. Нозе (Die Prüfung galvanischer Bäder in der Hullzelle. Teil II. Nohse W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 8, 362—369 (нем.)

Изучено влияние различных загрязнений на качество блестящих Ni-осадков в ячейке Хулла, дающей возможность получить на катоде распределение тока от нуля до некоторого максим. значения. Приведены снимки поверхности Ni-осадков и диаграммы изменения качества осадка в зависимости от распределения тока на поверхности катода, на основании которых производится заключение о влиянии введенных добавок в зависимости от D. Показано, что в электролите состава (в *г/л*): Ni^{2+} 175, Cl^- 18, H_3BO_3 40, блескообразующая добавка (кол-во не указано), pH 4,2 при 55° и D 6 *а/дм*², получаются блестящие осадки на тех участках катода, где D находится в пределах 2—13 *а/дм*², а при меньших D — осадки матовые. При введении $CuSO_4$ (1—0,25 *г/л* Cu) в области низкой D на катоде выделяется темный осадок Cu. Введение $FeSO_4$ в электролит (1 *г/л* Fe) тем больше ухудшает качество Ni-осадка, чем выше pH р-ра и ниже плотность тока. Добавка H_2O_2 к электролиту резко ухудшает качество Ni-осадка во всем интервале D (особенно для низких). Добавка небольшого кол-ва CrO_3 (0,01—0,04 *г/л*) приводит к полублестящим и неблестящим осадкам в области высоких D и шелушению—в области низких D. Увеличение конц-ии CrO_3 до 0,05—0,06 *г/л* и выше резко ухудшает качество осадка вплоть до прекращения осаждения. Часть I см. РЖХим, 1955, 52521. З. С.

23022. Влияние примесей в ваннах никелирования и очистка электролитов. Мастаи (Effetto delle impurezze nei bagni di nichelatura e purificazione delle soluzioni. Mastai Gianni), Elettrificazione, 1954, 5, № 12, Electtrochimica, 1—3 (итал.)

Рассмотрено влияние примесей Fe, Cu, Zn, Pb, Al, Cr в Ni-электролитах на качество покрытий, и указаны способы их удаления. Максимально допустимое кол-во примесей (в *г/л*): Fe 0,15, Cu 0,04, Zn 0,05, Pb 0,002, Al 0,06, Cr 0,01. Для очистки электролита рекомендуется: от Fe повышение pH и электролиз при 0,5 *а/дм*²; от Cu то же, что D 0,2 *а/дм*²; от Zn то же, D 0,5 *а/дм*²; от Pb электролиз с 0,2 *а/дм*²; от Al повышение pH; от Cr электролиз при pH 2, перманганат. Органич. производные S удаляются электролизом и фильтрованием через активированный уголь, органич. примеси — фильтрованием через активированный уголь. Ю. М.

23023. Обработка стальных изделий в растворах сульфата никеля перед эмалированием. Беляев Г. И., Сб. Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1953, № 24, 74—82

Изучено влияние условий осаждения Ni на стальных изделиях обрабатываемых перед эмалированием в р-рах сульфата Ni с целью улучшения качества грунтового покрытия. Показано, что с понижением конц-ии и т-ры р-ра, а также при накоплении солей Fe кол-во осаждающегося Ni уменьшается. Удлинение обработки больше 5 мин. незначительно увеличивает вес осадка Ni; наиболее плотные осадки Ni образуются при pH 4. Предложен следующий состав ванны: $NiSO_4$ 15—20 *г/л*, H_3BO_3 1,8 *г/л*, pH 3—4. Т-ра р-ра 65—80°, продолжительность обработки 4—6 мин., содержание сульфата Fe $\leqslant$7,5 *г/л*. К. А.

23024. Электроосаждение плотного никеля. II. Фишлок (Electrodeposition of heavy nickel — II. Fishlock D. J.), Prod. Finishing, 1955, 8, № 7, 66—74 (англ.)

Рассматривается современный технологич. процесс электролитич. получения Ni-покрытий, начиная с подготовки поверхности и кончая контролем деталей после электролиза, а также методы анализа электролита и способы очистки его при ухудшении качества Ni-покрытий. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 10377. З. С.

23025. Пористое хромирование. Жосс, Мансон (Le chromage poreux. Josse Raymond, Manson Nicolas), Mém. Soc. ingrs civils France, 1955, 108, № 3, 235—257 (франц.)

Рассматривается процесс пористого хромирования цилиндров моторов для защиты их от износа, в частности, предварительная подготовка деталей, технология процесса хромирования, контроль качества осадков пористого хрома и т. д., а также рассматриваются механич. свойства хромированных деталей. Обсуждаются причины износа цилиндров, преимущества и недостатки процесса пористого хромирования как метода удлинения срока их службы и применение пористого хромирования для защиты других деталей в авиа- и автомашинах. З. С.

23026. Исследование баланса напряжений ванн при электролитическом получении марганца из водных растворов. Диев Н. П., Сиоридзе Г. Я., Серебрякова А. В., Миндодашвили Р. А., Ж. прикл. химии, 1954, 27, вып. 8, 860—864

Подробно изучены все составляющие баланса напряжения промышленных ванн для электроосаждения Mn (катодный и анодный потенциалы, падение напряжения в электролите, в диафрагме, в контактах, электродах и шинах). Показана возможность снижения величин катодного и анодного потенциалов, а также возможность уменьшения сопротивления электролита и диафрагмы. И. Е.

23027. Рассеивающая способность электролитов для электроосаждения олова и его сплавов. Лоуэнхейм (The throwing power of tin and tin alloy plating solutions. Lowenheim Frederick A.), Plating, 1954, 41, № 12, 1440—1445 (англ.)

Приводятся результаты изучения рассеивающей способности (РС) электролитов для электроосаждения Sn и сплава Sn-Ni. Показано, что РС станнатных р-ров уменьшается с повышением т-ры и конц-ии Sn и повышается с увеличением щелочности р-ра. Электролиты, приготовленные на основе солей Na, имеют лучшую РС, но меньшие выхода по току, чем в случае солей K, а при одинаковых выходах по току РС K станнатных электролитов такая же или даже лучше, чем Na-электролитов. РС Ni-Sn-станнатных электролитов несколько ниже, чем Sn-электролитов, но значительно лучше, чем Ni-электролитов. З. С.

23028. Электролитические осадки сплавов олова. Катбертсон (Dépôts éléctrolytiques d'alliages d'étain. Cuthbertson J. W.), Metallurgia ital., 1954, 46, № 3, 85—90 (франц.)

Рассматриваются условия получения электролитич. сплавов на катоде и, в частности, сплавов Sn с другими металлами. Приводятся оптимальные условия электроосаждения сплавов Sn с Zn, Cu и Ni и характерные свойства покрытий из этих сплавов, а также их применение. Сообщается о результатах исследования электроосаждения сплавов Sn с Cu и Cd из фторборатных (I), фторсиликатных (II) р-ров, которые отличаются высокой электропроводностью, малой агрессивностью и работают на холоду. Отмечается, что р-ры II более устойчивы, чем I, и дают лучшие результаты при электроосаждении Sn. Из р-ров II получают сплавы Sn-Zn и Sn-Cd (с добавкой полиэтиленгликоля). Сообщается об исследовании влияния добавок органич. в-в различных классов на электроосаждение Sn-сплавов (структуру и катодную поляризацию), но результаты не приводятся. З. С.

23029. Электрохимический способ снятия цинка с оцинкованного железа. Федотьев Н. П., Хадьмаш Г. Г., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 10, 1104—1112

Предлагается технологич. схема снятия Zn с обрезков оцинкованного железа, состоящая из: 1) обработки обрезков в р-ре NaOH, 2) очистки полученного электролита от Fe, 3) извлечения Zn электролизом, 4) переплавки Zn. Для получения осадков Zn толщиной до 1—1,5 *мм* рекомендуется электролит состава (в *г/л*): Zn 40—50, NaOH 200—220, Sn (в виде $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 0,15—0,25; т-ра 60—70°; D_k = 150—200 *а/м*². Катод — нержавеющая сталь. Расход энергии 2000—2100 *квч/т* Zn, выход по току 90—93%, напряжение на ванне 2—2,35 *в*. Я. Л.

23030. Методы испытания гальванических покрытий. Джаннаттазио (Metodi di prova dei rivestimenti galvanici. Giannattasio E.), Elettrificazione, 1955, № 8, Elettrochimica, 65—67 (итал.)

Описаны методы определения толщины, равномерности и пористости гальванич. покрытий. Н. Д.

23031. Проверка толщины и сцепляемости электролитических покрытий.— (Testing the thickness and adhesion of electroplated coatings.—), Mech. World and Engng Rec., 1955, 135, № 3431, 256—261 (англ.)

Рассматривается ряд практич. способов измерения толщины электролитич. осадков и оценки сцепляемости их с подкладкой, описанных в литературе. З. С.

23032. Применение ионообменных смол в гальванической промышленности. II. Бинда, Маццола (Impiego delle resine scambiatrici di ioni nell'industria galvanica. II. Binda Giuseppe, Mazzola Giuseppe), Galvanotechnica, 1953, 4, № 7, 176—179 (итал.)

Описано применение ионообменных смол для очистки загрязненных электролитов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 9460. З. С.

23033. Расположение изделий в ванне и на подвесках. Куаттроне (Posizione degli oggetti nel bagno e sul telaio. Quattrone Cosimo), Calvanotechnike, 1954, 5, № 12, 283—284 (итал.)

Приведены эмпирич. ф-лы расчета расстояния между изделиями в ванне в зависимости от их размеров: $S = (3L + 4P)/8$, где S — расстояние между изделиями, L — ширина и P — длина изделия для $L \leqslant 5$ *см*. Для никелевых ванн S умножается на 1,5, а для хромовых — на 2. Если $L > 5$ *см*, то расстояние рассчитывается по ф-ле $S = 2,5 + (P/4)$. Рассмотрены также способы крепления подвесок на штангах. Ю. М.

23034. Проектирование ванн промывки противотоком. Молер (Counterflow rinse tank design. Mohler J. B.), Metal Finishing, 1954, 52, № 10, 56—61, 67 (англ.)

Для эффективной промывки в гальванотехнике рекомендуется пользоваться соотношением: $C = R \cdot C_0 = (D/G) \cdot C_0$ (1), где C — средняя конц-ия солей в промывных водах, D — объем уносимого одной загрузкой р-ра, g — объем промывных вод. Наиболее эффективно применение ванн противотока. Ур-ние (1) в этом случае превращается в $C = (D/G)^n \cdot C_0$, где n — число ванн противотока. Н. О.

23035. Гальваническое покрытие мелких деталей. Нейман (Moderne Massengalvanisierung. Neumann A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 45 № 12, 577—585 (нем.)

Описаны требования к гальванич. покрытиям деталей (винты, болты, шайбы и т. п.), методы работы и аппаратура (колокола, барабаны, аппараты для хромирования). См. также РЖХим, 1955, 19347. В. З.

23036. Американские методы работы при гальванической обработке поверхности цинковых деталей, отлитых под давлением. Байер (Amerikanische Arbeitsweisen bei der galvanischen Oberflächenbehandlung von Zink-Druckgüßteilen. Bayer K.), Metall, 1955, 9, № 15/16, 640—642 (нем.)

Описаны методы гальванич. обработки поверхности Zn деталей, применяемых в автомобильной пром-сти. В. З.

23037. О некоторых физико-химических свойствах электролита алюминиевых ванн и их влияние на электролиз алюминия. Прюво (Considérations sur quelques propriétés physicochimiques des bains et leur influence dans l'électrolyse de l'aluminium. Pruvot E.), Alluminio, 1953, 22, № 6, 645—654 (франц.)

Описывается влияние различных физ.-хим. свойств электролита на процесс электролиза Al. Вычислены величины поверхностных натяжений по правилу Етвоса для CaF_2, AlF_3 и натурального криолита, которые указывают на то, что CaF_2 повышает межфазовое натяжение электролита, а AlF_3 значительно его снижает. Возрастание межфазового натяжения на границе металл — электролит под влиянием CaF_2 является более важным фактором, чем снижение разности плотностей Al и электролита. Установлено, что CaF_2 увеличивает плотность электролита. Однако не следует сильно повышать содержание CaF_2 в электролите из опасения слишком сильно уменьшить разность плотностей между металлом и электролитом и, следовательно, уменьшить выход по току. Сделан вывод, что с увеличением вязкости электролита выход по току уменьшается. Рассмотрен вопрос ионизации и проводимости электролита: молекулы AlF_3 и Al_2O_3 не ионизированы и являются диполями. Рассматривается диаграмма плавкости AlF_3—NaF и рекомендуются слабокислые электролиты. Оптимальной т-рой является 930—960°. Опровергается возможность выделения Al по вторичной р-ции взаимодействия Na с Al. Наоборот, Al, реагируя с Na_2O, выделяет Na. Предлагается ф-ла для определения выхода по току: $\rho = 100 - (k/d_n)$ при этом сделаны допущения, что межполюсное расстояние постоянно и равно 5 *см*, т-ра 950°; n — показатель степени, равный 0,8, и коэфф. K для кислых, нейтр. и щел. электролитов соответственно равен 7,5; 12 и 18. Выход по току увеличивается на 14% при переходе от щел. электролита к кислому. Н. Д.

23038. Покрытия на молибдене. Бек (Coatings on molybdenum. Beck Walter), Metal Ind., 1955, 86, № 3, 43—46 (англ.)

На Mo электролитич. путем наносились покрытия из

Al, Si и B. Al осаждался в ванне состава (в вес. %): криолит 75, NaF 25. Криолит содержал 7% Al_2O_3. $D_к$ 320 *а/дм²*, т-ра 996°. Ванна для осаждения Si содержала 33% силиката натрия (75,3% SiO_2 + 22,9% Na_2O) и 67% NaF; $Д_к$ — 320 *а/дм²*, т-ра 1010°. Осаждение B производилось в ванне состава (в %): HBO_2 33, NaF 67; $Д_к$ 960 *а/дм²*, т-ра 1193°. Электролиз проводился в графитовых тиглях. Покрытия Al имеют серый цвет и обладают высокой пластичностью. Покрытия B и Si обладают темной окраской. Выдерживают лишь незначительные деформации. Наилучшую защиту от окисления Mo при повышенных т-рах показало покрытие Si. Покрытие B незначительно препятствует окислению. В. Р.

23039 Д. Исследование процесса электроосаждения железа при низких температурах и высоких плотностях тока. Яковлева Л. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

23040 Д. Взаимодействие между металлом и электролитом алюминиевых ванн. Свобода Р. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. алюмин.-магниев. ин-т, Л., 1955

23041 П. Сухой гальванический элемент. Берно (Dry battery. Bernot Lucien) [Soc. des Piles Wonder]. Пат. США 2696514, 7.12.54

Zn-электродный стаканчик элемента заключен в большую по высоте изоляционную оболочку из пластмассы, имеющую в дне отверстие несколько меньше по диаметру, чем стаканчик. Конич. крышка элемента завортована в оболочку и посредине снабжена внутренней конич. втулкой, через которую под тугую посадку пропущен угольный электрод. Такое устройство обеспечивает герметичность элемента. Б. Г.

23042 П. Гальваническая батарея из галетных элементов. Шнейдер (Druckfester Batterieblock aus Plattenzellen. Schneider Paul). Пат. ФРГ 906586, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8184 (нем.)]

В дополнение к пат. ФРГ 900958 (РЖХим, 1955, 43557), легкая фольга, состоящая из смеси сажи и термопластичного в-ва, из которого изготовлены рамы, располагается внутри рам, чтобы надежно препятствовать выходу электролита. Контактные гребенки конечных элементов заключаются в маленькие блоки из вышеуказанной пластмассы и прочно связываются с батареей при помощи поверхностного слоя, указанного в пат. 900958. А. Д.

23043 П. Усовершенствование Ag-Zn-аккумулятора (Perfectionnement aux accumulateurs électriques à électrode en zinc) [S. E. T. (Soc. d'exploitation technique)]. Франц. пат. 1035940, 1.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10076 (нем.)]

В качестве решетки для активной массы электродов щел. Ag-Zn-аккумулятора служит перфорированный листовой Mg. Для положительных электродов Mg покрывается последовательно Zn, Cu, Ni и Ag. Между электродами помещается прокладка из целлюлозы или целлофана, пропитанная водн. р-ром KOH или K_2ZnO_2. Б. Г.

23044 П. Малогабаритный аккумулятор с щелочным электролитом. Нейдхардт, Турм (Elektrischer Kleinsammler mit alkalischem Elektrolyten. Neidhardt Paul, Thurm Karl). Пат. ГДР 4221, 18.07.53

Патентуется электрич. малогабаритный аккумулятор цилиндрич. формы со щел. электролитом. Положительный электрод — обмазанный активной массой перфорированный цилиндр, насаженный на полюсный стержень аксиальным давлением с приданием цилиндру волнообразной формы; отрицательный электрод — металлич. корпус, в который впрессован полый цилиндр с активной массой. Г. В.

23045 П. Электролиз рассола. Батлер (Brine electrolysis. Butler Clarence A., Jr) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2681884, 22.06.54

Патентуется метод электролиза р-ров хлоридов щел. металлов в электролизере, имеющем анод, диафрагму, непогруженный, несмачивающийся электролитом, активирующий кислород катод и прокладку между диафрагмой и катодом. Активированный катодом кислород реагирует с водой с образованием OH-ионов и поток католита стекает по смоченным католитом прокладкам в условиях непрерывного возмещения кислорода на катоде. Г. В.

23046 П. Электролизер с жидким катодом. Овербек (Liquid cathode electrolysis cell. Overbeck Reynolds C.) [Eberbach and Son Co.]. Пат. США 2677656, 4.05.54

Электролизер состоит из сосуда, вмещающего жидкий катод и электролит, горизонтально расположенного анода и катодного изолированного центрально расположенного токоподвода, имеющего контактную часть ниже анода. Под сосудом ниже анода и катода расположен магнит, силовые линии которого вертикальны по отношению к контактной части катодного токоподвода и горизонтальны по отношению к аноду. Г. В.

23047 П. Фторная ванна. Фаулер, Берфорд (Fluorine cell. Fowler Robert D., Burford William B. III.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2651613, 8.09.53

Патентуется электролизер для произ-ва фтора, представляющий собой ящикообразный катод, в котором находится угольный анод и электролит. Ниже анода, над дном катодного ящика имеется перегородка для задержания отпадающих от анода частиц угля и для предотвращения возможности короткого замыкания. Анод изолирован нижним колпаком, края которого погружены в электролит, благодаря чему выделяющийся на аноде фтор отделяется от выделяющегося на катоде водорода; в верхней части колпака имеется отверстие для отвода фтора. Катодный ящик герметически закрыт крышкой. К крышке примыкают трубопроводы, связывающие электролизер с конденсаторами, теплообменником и испарителем. Г. В.

23048 П. Приготовление электродов для электрохимических производств. Аувертер (Herstellung von Elektroden für elektrochemische Verfahren. Auwärter Max) [W. C. Heraeus G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 898704, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4257 (нем.)]

Электрод из W, Mo или Cr гальванич. путем или методом распыления в вакууме покрывается слоем Pt, после чего кратковременно нагревается до 400—800° в инертной или восстановительной атмосфере. Эти операции целесообразно повторить несколько раз. О. К.

23049 П. Способ и электролит для рафинирования меди. Шлон, Эклер (Process of and electrolyte for refining copper. Schloen John H., Ekler Kurt) [Canadian Coppers Refiners, Ltd]. Канад. пат. 500656, 16.03.54

Предложенный электролит для рафинирования меди представляет собой водн. р-р H_2SO_4 и $CuSO_4$ и отличается тем, что содержит 0,45—0,50 *г/л* клея и гидролизованный продукт р-ции между газообразными SO_2, хлором и алифатич. углеводородами, которые имеют начальную т. кип. 250°, т-ру конца перегонки $\leqslant$ 360°, вязкость по Сейболту от 32 до 52 сек. при 37,8°, уд. в. 0,7610—0,8200 при 15,5° и показатель преломления 1,4500 при 20°. Ф. М.

23050 П. Травление черных металлов. Брундин (Pickling ferrous metals. Brundin Nils Her-

m a n) [Ekstrand and Tholand, Inc.]. Пат. США 2694657, 16.11.54

Для травления применяется водн. р-р, содержащий в качестве травильного агента определенное кол-во $(NH_4)HSO_4$. Е. Д.

23051 П. Травление, придание блеска и электрополировка металлов и сплавов. Михель, Страшил (Beizen, Glänzen und Polieren von Metallen und Legierungen auf elektrolytischem Wege. Michel Josef Martin, Straschill Max) [Eigentum des Volkes]. Пат. ГДР 3341, 26.01.53

Для сглаживания и придания блеска поверхности Al, Zn, Fe, Cu, сплава 95% Al с 5% Mg патентуются электролиты состава (в *г/л*): H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 1 *л*, SrO_3 30, H_2SiO_3 50; 2) H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 1 *л*, H_2SiO_3 50; т-ра 20—50°, $D = 20$ *а/дм²*. H_2SiO_3 вводится в электролит при перемешивании в виде кремневого золя. Е. Д.

23052 П. Способ и оборудование для полировки удлиненных металлических предметов при непрерывной обработке в электролитических ваннах. (Verfahren und Einrichtung zum Polieren langer oder endloser Metallgegenstände durch durchläufige Bearbeitung in elektrolytischen Bädern) [Spojené ocelárny národni podnik]. Австр. пат. 177627, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4339 (англ.)]

Указывается, что для электрополировки проволоки и подобного удлиненного металла применяется система ванн, часть из которых связана с положительным полюсом источника тока, часть — с отрицательным. В ванне имеются пазы для прохождения изделий и переливания электролита. Е. Д.

23053 П. Способ последующей обработки уплотненных посредством кипячения в воде, преимущественно дистиллированной, химически или анодно полученных окисных пленок на изделиях из алюминия или его сплавов. Хеллинг, Мюллер (Verfahren zur Nachbehandlung von durch Auskochen in Wasser, vorzugsweise destilliertem Wasser, nachverdichteten, chemisch oder anodisch oxydierten Deckschichten auf Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Helling Werner, Müller Adolf). Пат. ФРГ 930548, 18.07.55

При уплотнении анодных окисных пленок на Al и его сплавах посредством кипячения в воде наблюдаются нежелательные изменения поверхности пленки, в результате которых верхний слой пленки «разрыхляется», и она становится недостаточно стойкой к истиранию. При этом возникают помутнения молочного цвета нижележащего более твердого окисного слоя, причем частицы мягкого слоя внедряются в поры более твердого нижележащего слоя, откуда их невозможно удалить. Патентуется способ последующей обработки уплотненных в воде анодных окисных пленок, заключающийся в том, что сильно гидратированный верхний слой пленки удаляется в 25—40%-ном р-ре HNO_3 (преимущественно 30%-ном) при 20—25° в течение 1—5 мин. Основной окисный слой при этом практически не подвергается воздействию к-ты. Р-р HNO_3 может содержать хромат-ионы. П. Щ.

23054 П. Обработка металлов. Чарлсуэрт (Treatment of metals. Charlesworth P. A.), Англ. пат. 716487, 6.10.54 [Prod. Finishing, 1954, 7, № 12, 100 (англ.)]

Для снятия поверхностного напряжения у деталей из нержавеющей стали или из стали с высоким содержанием Cr, Ni применяется анодирование их. Толщина снимаемого металла составляет 0,006—0,12 *мм*. Е. Д.

23055 П. Электроосаждение меди. Честер, Эруин (Copper electroplating compositions and process. Chester Allan E., Irwin Joseph T.) [Poor and Co.]. Пат. США 2677653, 4.05.54

Цианистый медный электролит для осаждения блестящих осадков меди с добавкой, приготовленной адсорбцией газов коксовой печи, содержащих органич. примеси и серу, в водн. р-ре щелочи с обработкой Cu_2O и многосернистыми солями щел. металлов с последующей фильтрацией. В. Ж.

23056 П. Электроосаждение меди. Филлипс, Клифтон (Electrodeposition of copper. Phillips William M., Clifton Frank L.) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 507772, 30.11.54

Патентуются следующие добавки к кислому медному электролиту для получения полублестящих и блестящих медных покрытий: дицианамид, цианамид, тиомочевина, соединения, содержащие группу —NH—C(=S)—NH— в конц-ии 0,002—5 *г/л*; тиомочевина 0,002—0,005 *г/л*, 0,01—5 *г/л* и сульфоэфира с ответвленной цепью и ароматич. ядром. В. П.

23057 П. Изготовление печатных клише. Фесселер (Perfectionnements apportés aux procédés de fabrication de clichés d'imprimerie. Faesseler Josef) [Lufa Soc. An.]. Франц. пат. 1026634, 29.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 4, 5884 (нем.)]

Для изготовления печатных клише пластину из Fe, Zn, Cu, Ni, латуни, синтетич. материалов покрывают одним или несколькими слоями металла, наносят изображение фотографич. способом или перепечаткой. Затем протравливают непокрытые места гальванич. способом. И. Б.

23058 П. Метод получения алюминиевых плит для офсетной печати (Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Offsetdruckplatten [Franz Klinke]. Пат. ФРГ 905329, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8938 (нем.)]

Патентуется способ получения печатающего слоя для офсетной печати на плитах из Al или его сплавов, отличающийся обработкой плит с нанесенным на них печатающим слоем переменным током в кислом электролите. Плиты устанавливаются в ванну тыльной стороной одна к другой так, что ток должен проходить через них. В ванну ток подводится при помощи угольных электродов. Б. З.

23059 П. Усовершенствование аппарата для электролитического получения магния. Джонстон (Perfectionnements aux appareils pour la production électrolytique de magnésium. Johnston A. H.) [Aluminium Lab. Ltd]. Франц. пат. 1075038, 12.10.54 [Rev. aluminium, 1955, 32, № 222, 642 (франц.)]

Электролизер для получения Mg из расплава представляет собой камеру, имеющую тугоплавкую перегородку, в которой находится ряд параллельно расположенных катодов и промежуточных анодов. Камеру пересекает коллектор для собирания расплавленного металла. Камера закрывается металлич. крышкой, выложенной с внутренней стороны тугоплавким материалом и снабженной бортиками. З. С.

23060 П. Ванна с самообжигающимися анодами для электролитического получения алюминия (Four à électrode à autocuisson pour la fabrication électrolytique de l'aluminium en bain de sel fondu) [Soc. An. pour l'industrie de l'aluminium]. Франц. пат. 1054636, 11.02.54 [Aluminium (Düsseldorf), 1955, 31, № 1, 28 (нем.)]

Патентуется электролизер с самообжигающимся анодом, снабженным постоянным железным кожухом. Последний выполнен в виде рамы, продольные стороны которой служат несущей конструкцией и удлинены за пределы ванны, где опираются на спец. опоры. Анодный кожух легко доступен со всех сторон и не создает препятствий для токоведущих устройств. О. К.

23061 П. Приготовление низших хлоридов титана (Preparation of lower titanium chlorides) [Titan Co.,

Inc.]. Англ. пат. 716853, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2225 (англ.)]

7300 *г* $SrCl_2$ и 2700 *г* NaCl помещались в электролизер, нагретый до 700° и имеющий полый Ni-катод и анод из загрязненного металлич. Ti. Через полый катод вводилось 2,9 *г* паров $TiCl_4$ в 1 мин. Через ванну пропускался ток силой в 50 *а* при напряжении 1,3 *в* в кол-ве 2 фарадея на моль $TiCl_4$. D_a 0,3 *а/см*² и D_k 0,2 *а/см*². $TiCl_4$ и часть загрязненного анодного титана превращались в $TiCl_2$ и $TiCl_3$. Спустя 9 час., расплав содержал 1,2 моля $TiCl_2$ и 0,3 моля $TiCl_3$ и применялся для электролитич. рафинирования Ti. О. К.

23062 П. Процесс для производства металлического титана. Хилл (Process for preparing titanium metal. Hill Sydney) [P. Spence and Sons, Ltd]. Англ. пат. 713446, 11.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 2910 (англ.)]

Для произ-ва Ti применяются электролиты одного из двух типов: А 5—10%-ный р-р TiO_2 в расплавленной смеси фосфатов, боратов или фторидов щел. металлов и В смесь фторотитанатов и галогенидов щел. металлов. Примерные составы электролитов типа А (в %): TiO_2 10, $Na_4P_2O_7$ 90; TiO_2 10, $Na_2B_4O_7$ 54, K_2-B_4O_7 36; TiO_2 10, NaF 30, KF 60; TiO_2 5, $Na_4P_2O_7$ 38, $NaPO_3$ 57. Электролиз ведется при 840—950° и *D* 1500—4700 *а/м*². Металлич. Ti образуется вблизи Mo-катода. Катод заключен в тугоплавкую оболочку, пропускающую электролит. Электролиз с электролитом типа (Б) ведется при 800° и D = 6250 а/м². Металл извлекается из электролита, после охлаждения последнего, путем отмывания водой или р-ром цитрата аммония. О. К.

23063 П. Производство титана (Production of titanium.) [The Shawinigan Water and Power Co.]. Австрал. пат. 160930, 17.02.55

Патентуется процесс произ-ва металлич. Ti, заключающийся в электролизе расплава, содержащего NaCl, KCl и $CaCl_2$ (по крайней мере две соли) и $TiCl_4$. В ходе процесса электролиза в электролит дополнительно вводится $TiCl_4$. Электродные продукты отделяются от анодных и изолируются от внешней атмосферы. Образующийся при электролизе Ti отделяется от электролита. О. К.

См. также: Электроосаждение металлов 22093, 22094; 22096, 22102, 22739; электрохимические произ-ва без выделения металлов 22096

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

23064. Связь между диаграммой равновесия и физико-химическими свойствами стеклообразных систем. Костанян К. А., Изв. АН АрмССР, сер. физ.-мат., естеств. и техн. н., 1955, **8**, № 1, 49—63 (рез. арм.)

Аддитивность свойств стекла остается в силе лишь в очень ограниченном интервале изменения его состава, так как стекло не является простой смесью окислов и между его компонентами существует определенное взаимодействие, благодаря чему связь между свойствами и составом стекла нельзя отрывать от его строения. Для получения полного представления о строении стеклообразных в-в необходимо сочетание данных рентгеноструктурного анализа и физ.-хим. исследований. Целью физ.-хим. анализа стеклообразных систем является обнаружение сингулярностей (максимумов, минимумов, перегибов и пр.) на кривых свойство—состав, что показывает наличие в стекле структур, отвечающих определенным хим. соединениям. Величина энергии, характеризующей строение стекла, аддитивно складывается из энергии структурных связей исходных компонентов; это позволяет рассматривать такую структуру как микрогетерогенную, микроэмульсионную. Доказательством такого строения могут служить натриево-боросиликатные стекла, в которых после обработки к-тами выщелачивается борнонатриевая составляющая и остается почти чистый кремнезем, пронизанный мельчайшими порами размером 20—100 Å. На основе данных ряда исследователей о зависимости вязкости, плотности, показателя преломления, электрич. свойств и пр. от т-ры и состава стекла автор приходит к выводу о связи между диаграммой состояния и физ.-хим. свойствами стеклообразных систем и необходимости проведения дальнейших работ в области физ.-хим. анализа стекла. С. И.

23065. О трехкальциевом алюминате. Эгольд (Über das Tricalciumaluminat. Egold Josef), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 15—16, 230—231 (нем.)

Рассматриваются включения MgO в решетку C_3A и их влияние на структуру и качество клинкера. Е. Ш.

23066. Тепловое расширение некоторых литиевых алюмосиликатов. Августиник А. И., Васильев Е. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 939—943

Исследовано тепловое расширение синтетич. литиевых алюмосиликатов (ЛА) состава: $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$; $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$. Образцы обжигались до 1150°, выдержка при конечной т-ре составляла 30 мин. Фазовый состав определялся иммерсионным методом. Дилатометрич. испытания показали, что указанные ЛА обладают свойством отрицательного теплового расширения. Наибольшее отрицательное α, равное $-6{,}5 \cdot 10^{-6}$ в интервале т-р 20—600°, имеет соединение, отвечающее соотношению окислов 1 : 1 : 2. Миним. значение α (—0,65) при равных условиях обжига имеет состав с соотношением окислов 1 : 1 : 8; у состава с соотношением окислов 1 : 1,08 : 3,5 значение α близко к нулю. Установлено, что характер теплового расширения определяется соотношением между кристаллич. фазой с отрицательным расширением и стеклообразной фазой с положительным расширением. Это соотношение может быть изменено за счет увеличения выдержки при конечной т-ре, причем в данном случае не происходит каких-либо качеств. изменений фаз, что подтверждено данными рентгенографич. анализа. Отрицательное тепловое расширение ЛА объясняется особенностями их тонкой кристаллич. структуры и, в частности, анизотропией расширения. Г. М.

23067. О применении теории теплопроводности к специальным задачам силикатной техники. Дег (Zur Anwendung der Theorie der Wärmeleitung auf spezielle, silikattechnische Probleme. Deeg E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, № 2, 37—49 (нем.)

Рассмотрена передача тепла за счет теплопроводности для случаев однородной и многослойной сред, а также анизотропной с непрерывно меняющимися физ. параметрами. Приведены примеры решения задач теплопроводности методами разложения по собственным функциям и операционным для геометрич. конфигураций, наиболее часто встречающихся в силикатной технике: бесконечная пластина, куб, цилиндр (бесконечный и ограниченный), двуслойная пластина (случаи слоев бесконечной и конечной толщины), двуслойный цилиндр. Рассмотрены конкретные примеры расчета температурных полей: закалка цилиндрич. стеклянного стержня; охлаждение фарфорового изделия, поставленного на холодную железную пластину; охлаждение жидкого стекла. Л. Э.

23068. Параллельное испытание теплопроводности. Уотсон, Клементс, Вайс (A co-operative test on thermal conductivity. Watson A. F., Clements J. F., Vyse J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 2, 156—164 (англ.)

Рассмотрены результаты параллельного испытания теплопроводности на аппаратах C182—47 Американского об-ва испытания материалов A. S. T. M. и C202-47 Британской керамич. исследовательской ассоциации (РЖХим, 1955, 46587). Испытанию на обоих аппаратах последовательно подвергались одни и те же образцы высокотемпературного изоляционного кирпича и кирпича из плавленого глинозема, причем в обоих случаях сохранялось направление теплового потока. Результаты согласуются в пределах $\pm$ 4,5%, отличаясь от истинного значения примерно на $\pm$ 5%. Проанализированы возможные источники ошибок и указано, что различие в теплопроводности между отдельными образцами одного и того же огнеупора значительно превосходит различия при определении одного и того же образца на этих двух аппаратах. М. К.

23069. Дифференциальный термический анализ и его применение к изучению свойств строительных материалов. Ханиборн (Differential thermal analysis and its application to the study of building materials. Honeyborne D. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 24, 662—669 (англ.)

Описываются принципы метода (М) термич. анализа, краткий историч. обзор развития этого М, возможности применения его для изучения свойств строительных материалов. Обращается внимание на ограничения этого М. Анализируется несколько термограмм различных минералов глины, термограмма одного из минералов цемента $2CaO \cdot SiO_2$ (в которой отражены 4 формы — α, α', β и γ), термограмма обычного и магнезиального известняка и доломитовой извести. Ограничения в использовании этого М обусловлены тем, что термограммы одного и того же в-ва будут различными при использовании разной аппаратуры, трудностью получения минералов в чистом виде, возникновением р-ций между отдельными компонентами, совпадением пиков в р-циях, отсутствием р-ций между некоторыми важными компонентами. В заключении указывается, что хотя М термич. анализов является полезным для исследования свойств строительных материалов, однако он является скорее сравнительным М, чем абс. Полезно, чтобы этот М дополнялся другими М, напр. хим., петрографич. и рентгеновским. П. З.

23070. Количественное определение кварца, тридимита и кристобалита с помощью дифференциального термического анализа. Сата, Киёура (示差熱分析による石英, トリヂマイトおよびクリストバライトの定量. 佐多敏之, 清浦雷作), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 697, 449—453 (япон.)

Предварительное обсуждение возможности оценки содержания кварца, тридимита и кристобалита с помощью дифференциального термич. анализа. В качестве стандартных в-в могут применяться хрусталь и кристобалит, полученный при 1530° из геля кремневой к-ты. В. Я.

23071. Определение тонкости помола цемента с помощью прибора конструкции «Тониндустри». Хезе (Untersuchungen an Zementklinkern mit dem Mahlbarkeitsprüfer, Bauart Tonindustrie. Haese Ulrich), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 15—16, 239—241 (нем.)

Предлагается самозаписывающий аппарат, определяющий дисперсность цемента. Аппарат может быть применен как для лабор. исследований, так и в заводских условиях для контроля работы мельниц. Е. Ш.

23072. О единой шкале гидравлических крупностей песчаных и глинистых частиц. Саркисян А. А., Изв. АН Туркм. ССР, 1954 № 2, 48—54.

Измерялась скорость осаждения в неподвижной воде (гидравлическая крупность) округлённых зерен кварца диам. 0,057—3,5 *мм*. Графически показана зависимость скорости осаждения от диаметра. Дана сравнительная оценка различных шкал гидравлической крупности. Предлагается новая шкала, единая для глинистых и кварцевых частиц различной крупности. А. М.

23073. Определение реологических свойств суспензий глины в условиях установившегося движения. Филатов Б. С., Коллоид. ж., 1954, **16**, № 2, 141—149

Для суспензий из Кудиновской глины и высококоллоидальной бентонитовой глины аскангель были определены двумя способами структурная вязкость η и динамическое напряжение сдвига τ_0. По данным первого способа, полученным на описанной ранее (РЖХим, 1955, № 57354) гидравлической установке, вычислялись величины максим. градиента скорости сдвига при параболическом распределении скоростей и максим. напряжения сдвига в суспензии. По этим величинам графически определялись η и τ_0. По второму способу измерения проводились на спец. сконструированном ротационном вискозиметре. Для объяснения особенностей формы вискозиметрической кривой и зависимости η и τ_0 от градиента скорости сдвига следует исходить из экспериментально установленного факта слоистого строения движущихся суспензий и рассмотрения влияния движения окружающей среды на мицеллы. Величина сил сопротивления движению в стационарном потоке глинистых суспензий не определяется прочностью тиксотропной структуры и не равна ей по величине. Как вязкостные, так и пластичные силы сопротивления движению зависят от максим. градиента скорости сдвига и продолжительности его действия. Конструкция вискозиметров и методика измерений η и τ_0, применимых для технич. расчета движения глинистых суспензий и подобных им систем, должны удовлетворять следующим требованиям: сначала исследуемая система должна подвергаться равномерному сдвигу в течение времени, которое необходимо для стабилизации при градиенте скорости сдвига, соответствующего эффективному значению этой величины в рассчитываемом устройстве; последовательным снижением скорости сдвига без остановки движения следует получить несколько пар данных о скоростях сдвига и соответствующих им силах сопротивления. М. К.

23074. Вискозиметр для определения относительной текучести глинистых масс. Куколев Г. В., Сыркин Я. М., Завод. лаборатория, 1953, № 8, 989—991

Описан вискозиметр, основанный на измерении времени истечения (под давлением) в-ва через трубку заданного диаметра. Трубка ввинчена в конич. мундштук, соединяющий ее с цилиндром, наполненным испытуемой массой. Давление до 8—9 *кг/см*^{2} создается при помощи баллона со сжатым воздухом, снабженного редуктором. Сообщаются подробности конструкции прибора и методики измерений, обеспечивающие воспроизводимость результатов $\pm$ 2,5%. И. В.

23075. Исследование пористости каменных материалов методами рентгеноскопии с применением контрастных веществ. Лещинский М. Ю., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 705—707

Пористость оказывает большое влияние на свойства строительных материалов, причем важное значение имеет не только величина, но и характер пористости. В отличие от существующих методов определения пористости, дающих только колич. характеристику, предложенный метод дает качеств. характеристику пористости. Сущность метода состоит в двукратном фотографировании при помощи рентгеновских лучей. Первое фотографирование проводится с сухим образцом, 2-е — с образцом насыщ. контрастным в-вом (гидразин, сергозин и др.). На 2-й рентгенограмме сообщающиеся пустоты сольются с фоном, так как они будут

заполнены констрастным в-вом, видны будут лишь замкнутые поры. Сравнением двух рентгенограмм можно судить о характере пористости. В. Р.

23076. **Белизна каолина** — (Brightness of clay.—), Tappi Standards and Sugg. Methods, 1954

Изложен проект стандарта определения белизны каолина T 646 m-54 Комитета испытаний неволокнистых минералов TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). Высушенный каолин спрессовывается в лепешку поршнем, вес которого создает давл. в цилиндре 2 *кг/см²*. Белизну лепешки определяют относительно MgO спец. фотометром, применяемым для определения белизны бумаги по стандарту T 452 m TAPPI. К. Г.

23077. **Об отношениях ионов и их значении для структуры минералов и составов керамических сырьевых материалов. Феттер** (Über die Beziehungen der Ionen in ihrer Bedeutung für Mineralaufbau und Zusammensetzung keramischer Rohstoffe. Vetter Hans), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 13, 503—510 (нем.)

Рассматриваются основные вопросы строения керамич. сырьевых материалов с позиций кристаллохимии и указывается на возможность использования этих представлений на практике. Реальная кристаллич. решетка, строительными элементами которой являются катионы и анионы, характеризуется тремя видами структурных дефектов: имеются вакантные места катионов, при этом катионы находятся на промежуточных местах решетки; катионы и анионы — на промежуточных местах решетки,— свободные места отсутствуют; вакантные места в решетке для катионов и анионов — промежуточные места решетки отсутствуют. Основными факторами, определяющими строение кристаллич. решетки, являются различные величины атомов и их силы связей. Приводятся данные по таким породообразующим элементам, как Si, Al, Mg, Na, Ca K, а также характеристики всех остальных элементов периодической системы, а именно: их координационные числа, ионные радиусы и порядковые номера в периодической системе. Приводятся генеалогич. таблицы элементов по Ефремову для всей системы элементов; основных элементов земной коры; для редких элементов; элементов, образующих отрицательные ионы; элементов горючих материалов. Рассматриваются соединения следующих элементов: C, N, O и галогенов. Указывается, что наряду с объемными характеристиками ионов играют роль и другие факторы, напр. работа ионизации. Наименьшим значением работы ионизации характеризуются щел. элементы, вследствие чего они наиболее легко образуют ионы. Приведены данные по объемам атомов при 0° K и по кристаллич. подобию элементов. Г. М.

23078. **Применение благородных металлов в керамической промышленности.**— (The use of the noble metals in the ceramics industries.—), Ceramics, 1955, **72**, № 6, 536—539 (англ.)

Рассматривается применение Au и Pt для изготовления как керамич. красок, так и металлич. препаратов для украшения стекла и керамики. По литературным источникам описываются отдельные способы приготовления Кассиева пурпура. Отмечается, что колебания в окраске этого пигмента зависят как от размеров коллоидальных частиц Au, так и от соотношения его к Sr. Приводятся соотношения для марона, пурпура рубина розы и пинка и составы соответствующих флюсов. Приготовление порошкового и жидкого Au дается по старым литературным источникам (Хаинбах, Бин). Для получения блестящего Ag приготовляют резинат растворением при 126—135° 8 вес. ч. Ag_2CO_3 в 5 вес. ч. канифоли. Порошкообразный резинат растворяется в смеси органич. р-рителей с добавлением в качестве флюсующих и легирующих р-ров нафтената, Mn и резинатов Bi и Rh. С. Т.

23079. **Техническое применение лития и его соединений. Фрейтаг** (Technischer Einsatz von Lithiumetall und Lithiumverbindungen. Freitag Rudolf), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 23, 568—569 (нем.)

Важнейшими Li-минералами являются (в %): сподумен (5—6 Li_2O), лепидолит (3—4 Li_2O), амблигонит (7—9 Li_2O), петалит (2—4 Li_2O). Предварительная обработка литиевых руд производится флотацией. Приведены краткие сведения о стоимости Li_2O в США и Германии. В керамич. и стекольной пром-сти Li-соединения применяются для произ-ва эмалей, глазурей и оптич. стекол. Большое кол-во литиевых соединений применяется в последнее время для произ-ва смазочных жиров в виде стеарата Li. Дан краткий перечень некоторых других областей применения Li и его соединений. С. И.

23080. **Бентонитовая глина как керамическое сырье. Полуэктова Е. Ф.,** Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 1, 90—96

Горбский бентонит принадлежит по своему минералогич. составу к группе монтмориллонитовых глин и характеризуется высокими показателями пластичности (136—170 по методу Аттерберга), набухаемости (36—44% по методу Васильева), желирующей способности (60—100 по методу Филатова); т-ра спекания его 1050° при огнеупорности 1650°. Установлено, что горбская бентонитовая глина может быть использована для произ-ва фаянсовых облицовочных плиток. Г. М.

23081. **Каолин Береговского месторождения. Лысин Б. С., Дажук К. В.** В сб.: Каолины и белые глины. М., Промстройиздат, 1955, 53—62

Изучены физ.-хим. свойства каолина Береговского месторождения УССР. Приводятся данные хим., термич. и механич. анализов, а также результаты изучения его микроструктуры и технологич. свойств. На основании исследований было получено несколько типов фарфоровых масс и разработан проект технич. условий для приема каолина. Испытание фарфоровых масс показало, что все они характеризуются высокой степенью белизны и просвечиваемости. Каолин Береговского месторождения может использоваться для частичной замены в обычных фарфоровых массах глуховецкого каолина. Г. М.

23082. **Нейбургский кремнезем. Гофман, Кемпке, Нёйвирт, Пьеруччини** (Die Neuburger Kieselerde. Hoffmann M., Kempcke E., Neuwirth E., Pieruccini R.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 10, 297—303 (нем.)

Даны историч. сведения, петрографич. характеристика, хим. и гранулометрич. состав, физ. свойства, добыча и области применения кремнезема Нейбургского месторождения. И. К.

23083. **Тальк на фосфатной связке — лучший заменитель монолитного жировика. Камфоро, Бридлав, Тернауэр** (Phosphate bonded talc-a superior block talc substitute. Comeforo J. S., Breedlove J. E., Thurnauer H.), Ceramic Age, 1954, **64**, № 3, 9—15, 59 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 6032.

23084. **Применение солей лигносульфоновой кислоты в керамической промышленности. Аннетт** (The use of lignosulphonates in ceramic manufacture. Annett S. R.), J. Canad. Ceram. Soc., 1955, **24**, 17—20 (англ.)

Использование лигносульфонатов в произ-ве керамич. изделий увеличивает их прочность в сухом состоянии, снижает потери при установке высушенных изделий в печь для обжига и дает возможность вводить пластич. материалы в меньшей пропорции в массу

для формования. Для опытов применены три вида солей лигносульфоновой к-ты: с 6%-ным содержанием CaO; 12%-ным содержанием CaO и натрийлигносульфонат. Установлено, что последняя соль оказывает наибольшее влияние на пластичность массы. Проведенными опытами установлена целесообразность применения указанных добавок не только для увеличения прочности изделий в сухом состоянии и улучшения пластичности массы, но также для улучшения показателей абсорбции и усадки и снижения расхода воды на операции подготовки массы к формованию. Приводятся таблицы с результатами опытов по всем перечисленным показателям. П. П.

23085. Новейший завод в Нью-Йорке по производству вспученной сланцевой глины. Гутшик (New York's newest expanded shale plant. Gutschick Kenneth A.), Pit and Quarry, 1955, **47**, № 11, 158—160, 164, 166 (англ.)

Завод ежегодно вырабатывает 458,4 $м^3$ вспученной сланцевой глины. Описывается процесс подготовки сырья, операции по спеканию и конечная обработка продукта; приведены характеристики зернового и хим. состава, а также свойств глины. П. З.

23086. Строение стекла. Даувальтер А. Н., Стекло и керамика, 1955, № 3, 12—17

Предложена рабочая теория строения стекла, в основу которой положен тот принцип, что силы взаимодействия между атомами являются силами хим. связи, причем учитываются не только силы, но и величины их работы и представляемой ими энергии. Деформированные связи, образующиеся при механич. воздействиях и даже при отсутствии внешних сил, распределены в стеклах беспорядочно. Неупорядоченное расположение атомов является энергетически невыгодным, в связи с чем будет происходить перестройка взаимного расположения атомов, в результате работы сил связи. В качестве примера указывается на энергетически невыгодное непосредственное соседство атомов кремния между собой и атомов кислорода между собой, которое по этой причине заменяется чередованием атомов этих элементов с постепенным приближением к тетраэдрич. конфигурации. Можно принять, что основой структуры силикатных стекол при не слишком высоких т-рах являются анионные группировки, представляющие различные комбинации $[SiO_4]^{4-}$ тетраэдров; с понижением т-ры тетраэдры и их укрупненные группировки все более оформляются, но их приближение к равновесному состоянию уменьшается, что связано с повышением вязкости стекла. Наряду с р-циями, быстро идущими до четко выраженного предела, возможны весьма медленно протекающие р-ции. Высказываются соображения о процессах образования кристаллов в стекле и их расплавления.

Различие между стеклом и кристаллом связано с изменением запаса энергии. Скорость структурных превращений находится в степенной зависимости от т-ры; с понижением т-ры скорость этих процессов резко уменьшается, что создает впечатление температурных точек, подобно т-ре кристаллизации. При комнатной т-ре стекло имеет нестабильную структуру, соответствующую т-ре 400—450°; начиная с 400—450° скорость структурных превращений становится конечной и заметной в условиях опыта, а несколько выше T_g стекло имеет равновесную структуру, подобно жидкостям. Изучение термич. расширения может дать ценные указания о структуре стекол, свойства которых в значительной степени определяются их внутренней энергией, изменение которой находит выражение в изменении объема. С. И.

23087. Стекольная промышленность США в 1954 г. Симпсон (The glass industry — 1954. Simpson H. E.), Glass Ind., 1955, **36**, № 2, 75—82, 110 (англ.)

Приведены статистич. сведения по отдельным отраслям стекольной пром-сти в 1954 г. Описаны новые виды изделий и новые технологич. процессы: панорамное ветровое стекло для автомобилей; цельностеклянные герметич. двойные оконные рамы; шлифованное и полированное с двух сторон стекло шириной 3225 *мм*; зеркала повышенного качества; волнистое листовое стекло толщиной 9,5 *мм*; автоматич. контроль в произв-ве сортовой посуды (вырабатывается 18 млрд. шт. в год); стеклянные блоки различного назначения; электровакуумное стекло и телевизионные трубки; стеклянное волокно (на 175 млн. долларов в год) в виде драпировок, кабельной изоляции, звукопоглощающих перегородок, фильтров, сеток для защиты от насекомых, теплого и легкого ватина из сверхтонкого волокна; дозиметры для обнаруживания атомного излучения; конденсаторы; оптич. стекло для аэрофотосъемок; электропроводящие трубки; стекла для ультразвуковой сигнализации; светочувствительное стекло для полиграфич. пром-сти; высококремнеземистые термостойкие электроколбы для ламп мощностью 1550 *вт*. Широко применяются в стекольной пром-сти силиконовые материалы. В произ-ве телевизионных трубок расходуется большое кол-во лития. В США имеется ~ 30 з-дов, применяющих электроплавку стекла. С. И.

23088. Стекла, имитирующие непрозрачные минералы. Даувальтер А. Н., Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1954, № 4, 2—6

«Малахитовые стекла» (МС) должны обладать цветом малахита и в то же время иметь слоистую структуру и прожилки, свойственные природному минералу. Разработан метод получения МС, заключающийся в варке стекла путем сочетания двух шихт, из которых одна вовсе не содержала глушителя или содержала его в весьма малых кол-вах, а вторая содержала двойное кол-во Na_2SiF_6 против необходимого. Краситель вводился во вторую шихту. Средний состав стекла из обеих шихт содержал 9—11 Na_2SiF_6, глинозем и некоторое кол-во калия. Важно, чтобы стекла из каждой шихты имели близкие коэфф. термич. расширения. Даны практич. указания по обеспечению слоистости при выработке изделий из МС. Подбором соответствующих красителей можно имитировать другие минералы (лазурит, кораллы и др.). С. И.

23089. Ферромагнитный резонанс в силикатных стеклах. Гарифьянов Н. С., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 503—505

Исследовался ферромагнитный резонанс в силикатных стеклах с различным содержанием Fe_2O_3 и FeO на частотах $9435 \cdot 10^6$ и $534 \cdot 10^6$ — $50 \cdot 10^6$ *гц* в интервале т-р 800—90° K. В таблице приведены номера стекол и содержание в них Fe_2O_3 и FeO; дана сравнительная характеристика кривых резонансного поглощения стекол. Интенсивность линий поглощения в стеклах возрастает при увеличении конц-ии Fe_2O_3 и FeO. Исследовались образцы стекла пирекс, а также плавленый кварц, каолинитовая глина, фарфор и красный кирпич. С. И.

23090. Линейная зависимость между температурой и вязкостью силикатных стекол. Кнапп (Lineární závislosti mezi teplotou a viskositou silikátových skel. Knapp Oscar), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 5, 100—102 (чеш.)

Из обзора известных методов определения зависимости между т-рой и вязкостью силикатных стекол следует, что еще нет метода, позволяющего расчетным или графич. путем построить полную кривую зависимости на основании одной известной величины вязкости. При наличии двух величин имеется три ме-

тода, дающих тем более точные результаты, чем большим является интервал между ними и чем точнее они определены. Е. С.

23091. О разбросе прочности отдельных образцов из отожженного и закаленного стекла при изгибе. Иванова А. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 78—93

Установлено, что хорошо отожженное или равномерно закаленное стекло дает симметричную кривую распределения прочности и наивероятная прочность совпадает со средней. Средняя величина прочности зависит от толщины образцов. Относительный разброс прочности не зависит от толщины образцов и составляет 13%, что значительно превышает ошибки измерений, составляющие ± 1,5%. Средняя прочность должна определяться не менее как на 15 образцах. Механич. обработка края незначительно влияет на среднюю прочность. Увеличение прочности за счет механич. обработки края увеличивает относительный и абсолютный разброс. Заводские стекла показывают неравномерное распределение напряжений, что приводит к снижению прочности и несимметричности кривой распределения. Н. П.

23092. Кислородный потенциал стекол. Репа А. Г., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 7, 694—699

Введен в рассмотрение новый параметр, характеризующий свойства стекла — кислородный потенциал (КП), выражающий отношение всего O_2 стекла к сумме катионов. Приведены примеры расчета КП для некоторых стекол простых составов. Показано теоретически, что введенный параметр полнее характеризует свойства стекла, чем любой из ранее употреблявшихся параметров подобного типа. Эксперим. путем показано, что если в составе стекла заменить один окисел другим в такой пропорции, чтобы КП остался неизменным, время провара стекла практически не изменится. Указано также, что стекла системы SiO_2 — Na_2O — CaO с одним и тем же КП имеют одинаковые вязкости при 1350° и 1450°. Л. Э.

23093. О количественном анализе шихты для стекол. Шпрингер (Über einfache Glasgemenge-Untersuchungen. Springer L.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 5, 153—154 (нем.; рез. англ., франц.)

При колич. анализе шихты из навески 10—20 *г* берется водн. вытяжка, в которой растворяются все щел. составные части, вес последних определяется как разница между весами исходного материала и высушенного остатка. Из этого остатка выделяется мел при растворении в HCl (к-та) в присутствии Pb-сурика или лучше в HNO_3 с H_2O_2, причем песок остается в виде остатка, а разница дает растворимую в к-те составную часть. Этот метод дает результаты достаточной точности (наибольшая разница в повторных определениях составляет несколько десятых процента). Приведены примеры исследований шихт многокомпонентных опаловых стекол; уделяется внимание колич. определению гидрата глинозема и окиси Zn в составе шихт. Г. М.

23094. О наименовании стекол для электровакуумных изделий. Борщевский С. М., Стандартизация, 1955, № 1, 78—79

В целях унификации наименований стекол, применяемых в электровакуумном произ-ве, предлагается изменить обозначения марок этих стекол, положив в основу такого обозначения важнейший для этих стекол показатель — коэфф. термич. расширения. В таблице приведены хим. составы 13 электровакуумных стекол, их коэфф. термич. расширения с указанием существующих и предлагаемых марок. С. И.

23095. Химический состав вакуумтехнических стекол. Кнапп (Die chemische Zusammensetzung der vakuumtechnischen Gläser. Knapp Oscar), Silikattechnik, 1955, **6**, № 3, 99—104 (нем.)

Изложены основные требования, предъявляемые к стеклам: электроколбочным — для впайки металлич. проводников и спайки с керамич. материалами, соединительным, изоляционным и стеклам для телевизионных трубок. Приведены составы: колбочных стекол (мягких, окрашенных, фоторубиновых, молочных, ультрафиолетовых, инфракрасных, газосветных и тугоплавких); стекол для спайки с Fe, Cu, Cr-Fe-сплавами, Fe-Ni-Co-сплавами, с Mo, W и с керамикой; соединительных стекол с коэфф. расширения от 8 до 80×10^{-7}, а также электроизоляционных и стекол для телевизионных трубок; всего приведено 147 составов. См. также РЖХим, 1955, 21820. С. И.

23096. Свинцовые стекла с низким коэффициентом расширения. Дансен (Les verres au plomb à basse dilatation. Danzin A.), Silicates industr., 1953, **18**, № 9, 371—378 (франц.)

Диэлектрические потери в стеклах очень часто являются причиной разрушения мощных радиоламп; потери тем больше, чем выше т-ра нагрева ламп, которая повышается также с увеличением электрич. поля. Свинцовое стекло «Neutrohm» допускает нагрев внутренних частей радиолампы до 440° (на 120° выше, чем для боросиликатных стекол). Приведены ф-ла и кривые для расчета коэфф. диэлектрических потерь в стекле в зависимости от т-ры. Показано, что имеется зависимость между диэлектрическими потерями в стекле при высокой частоте и его электропроводностью при постоянном токе или при очень низких частотах; чем выше электропроводность стекла, тем больше его структура способствует нагреву от диэлектрических потерь. Высказывается предположение, что диэлектрические свойства стекол на всем диапазоне частот и т-р располагаются так же, как их критич. точка T_K 100, и что это справедливо также для «Neutrohm», поведение которых в ВЧ-поле аналогично поведению любого другого стекла с критич. точкой T_K 100, близкой к 340°. Чем выше хим. устойчивость поверхности стекла и чем больше его поверхностное натяжение, тем больше сопротивление стекла электролитич. разложению которое связано с содержанием в стекле глинозема. Приведены кривые, характеризующие способность «Neutrohm» к спайке с молибденом, вольфрамом и Коваром (сплав железа с никелем и кобальтом). «Neutrohm» применяются в электровакуумной технике, для мощных и спец. радиоламп, а также для изготовления ряда физ. и хим. приборов. Библ. 16 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 19395. С. И.

23097. Теллуритовые стекла. Стануэрт (Tellurite glasses. Stanworth J. E.), J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 183, 425T — 435T (англ.)

Описаны исследования по теллуритовым стеклам, которые отличаются высоким коэфф. теплового расширения, низкой т-рой размягчения и высоким уд. весом. Получены следующие стекла с наибольшим содержанием TeO_2 (в %): TeO_2 92; Al_2O_3 8; TeO_2 80; PbO 20; TeO_2 89,3; BaO 10,7; TeO_2 85; B_2O_3 15; TeO_2 83,3, WO_3 16,7; TeO_2 80; MoO_3 20. В связи с этим автор указывает, что правила, установленные Захариасеном для стеклообразующих окислов, нуждаются в корректировании, так как эти правила отрицают возможности образования теллуритовых стекол. По Захариасену окислы типа A_2O_3, AO_2 или A_2O_5 могут образовать стекло только в том случае, если O_2 образует треугольник или тетраэдр вокруг катиона A. Для относительного большого катиона Te^{4+} маловероятна тройная или четверная координация. Известно также, что получены ванадатные и алюминатные стекла без участия стеклообразующих окислов, хотя, напр., катион алюминия

Al^{3+} имеет шестерную координацию. Указано, что в лаборатории автора уже получены вольфраматовые (WO_3 до 82—86%) и титанатовые (TiO_2 до 20—48%) стекла. Для стеклообразования валентность катиона может быть 3 или более. Широкая стеклообразующая способность связана с малым катионом (менее 0,55 А), позволяющим тройную или четверную координацию с кислородом. Стеклообразование возможно в ограниченной области составов с катионами больших размеров, таких как V^{5+} и Te^{4+}, напр., Mn^{6+}, Cr^{6+}, Mn^{4+}, Te^{6+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Mo^{6+}, Sb^{5+}, Co^{3+}, W^{6+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 46541. Н. П.

23098. Опыты с техническим стеклом. Бlаболил (Zkušenosti s technickým sklem. Blabolil M.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 6, 259 (чеш.)

На з-де хим. реактивов стеклянные трубы и аппараты успешно заменили свинцовые для подачи дистилл. воды, р-ра хлорного Fe, хлористого Ca и других целей. Е. С.

23099. Электродные стекла с натриевой функцией. Шульц М. М., Айо Л. Г., Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 8, 153—162

Применяемые до последнего времени электродные стекла (ЭС) в качестве натриевого электрода имеют недостатки: малая электропроводность, высокие т-ры размягчения и т. д. Исследованы электродные свойства, электропроводность и хим. устойчивость натриевых бороалюмосиликатных стекол. Рекомендован состав для изготовления ЭС № 13 (в %): Na_2O 25, B_2O_3 9, Al_2O_3 5, SiO_2 61. Электроды из ЭС № 13 с большой точностью отвечают натриевой функции. На поведении этих электродов мало сказывается наличие посторонних ионов в р-ре. Б. В.

23100. Железные формы для стеклянных изделий. Флаттер (Mold irons and the glass mold situation. Flatter E. R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 4, 101—103 (англ.)

Описывается применение для изготовления стекольных форм различных сортов Fe: серого Fe, сплавов с добавками Cr, Ni и Mo, ковкого Fe (КЖ). Большое влияние на качество Fe имеет размер и форма частиц графита и его распределение. Наиболее благоприятной структурой является переплетение удлиненных графитовых частиц, что характерно для КЖ; КЖ устойчиво против окисления и хорошо воспринимает термич. эффект при попадании в форму расплавленного стекла. Благодаря этим качествам КЖ может быть рекомендовано для всех типов стекольных форм. В. М.

23101. Расчет температурных полей в стекле и форме, возникающих при прессовании стеклянной пластины, с помощью гидростатического интегратора. Эйгенсон Л. С., Белобородова Т. И., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 6, 44—55

Излагаются результаты выполненного на гидростатич. интеграторе расчета температурных полей, возникающих в системе керн-стекло-поддон при прессовании стеклянной пластины. Изучалось влияние на термич. сторону процесса прессформования отношений толщин поддона и керна к толщине стекла, интенсивности охлаждения формы и дополнительного охлаждения верхней поверхности стекла. Установлено наличие в форме двух областей: прилегающей к рабочей поверхности формы зоны аккумуляции и примыкающей к последней стационарной зоны. В первой зоне наблюдаются периодич. колебания т-ры, амплитуда которых убывает при удалении от рабочей поверхности; во второй зоне имеет место линейное, не изменяющееся во времени распределение т-р. Показано, что глубина зоны аккумуляции не зависит от толщины формы и условий ее охлаждения. Получена ф-ла, выражающая амплитуду температурных колебаний в функции расстояния от рабочей поверхности формы, и установлена независимость амплитуды от толщин поддона и керна и интенсивности охлаждения последнего. Дана ф-ла для определения наибольшей т-ры рабочих поверхностей поддона и керна в зависимости от интенсивности охлаждения их холодных поверхностей. Рассчитано для всего процесса формования температурное поле в прессуемой стеклянной пластине. При этом обнаружено, что после отхода керна от изделия имеет место эффект «саморазогрева» поверхностного слоя стекла, возникающий вследствие скачкообразного ослабления охлаждения поверхности стекла и влекущий за собою расплавление уже отформованной твердой корочки. Рассчитан тепловой баланс процесса прессформования. Приведено сопоставление результатов опытов по изучению температурного поля в форме с данными расчетов, причем расхождение между ними оказалось не превышающим 7,5%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 19412. Л. Э.

23102. Улучшение качества поверхности дна стаканов, вырабатываемых на автомате ВС-24. Кутуков С. С., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1954, № 4, 7—10

Стаканы, вырабатываемые на автомате ВС-24 в раскрывных формах, имеют низкое качество дна (резко выраженную волнистость). Причинами образования этого порока являются быстрое разрушение покрытия (пасты) на поддоне формы и затекание расплавленной стекломассы в щель между створками формы. Для устранения этого недостатка проведены опытные работы: применение деревянного поддона, изменение технологич. процесса формования изделия, чистовая форма с бесшовным поддоном. Описана новая конструкция формы, применение которой привело к резкому улучшению качества изделий: волнистость на дне изделия исчезает, отсутствует след от шва формы. С некоторыми изменениями эта конструкция может быть применена также в произ-ве других видов сортовой и лабор. посуды не только на автомате ВС-24, но и на других аналогичных машинах. С. И.

23103. О лучистом теплообмене внутри ванны стекловаренной печи. Черный, Генцель, Хейльман (Über den Strahlungsstrom im Inneren von Glaswannen. Czerny Marianus, Genzel Ludwig, Heilmann Gerhard), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 5, 185—190 (нем.)

Анализируется вертикальный поток тепла в ванне стекловаренной печи, обусловленный излучением стекла. Потоками тепла, возникающими за счет конвекции и чистой теплопроводности, можно пренебречь по сравнению с потоком, обусловленным излучением. Рассматривается внутренняя часть ванны, т. е. область, настолько удаленная от верхней и нижней границ стекломассы, что излучения пламени и камня, из которого сложено дно ванны, практически не проникают в нее. В этих предположениях автор получил простую приближенную ф-лу, связывающую величину теплового потока с производной от т-ры по вертикальной координате. Ф-ла аппроксимирует точное, но весьма сложное соотношение между теми же величинами, полученное другими авторами. Найдена точность аппроксимации. Указано, как можно с помощью полученной ф-лы найти распределение энергии излучения по длинам волн, а также определить зависимость т-ры от вертикальной координаты при стационарном режиме. Л. Э.

23104. Применение хлористого калия в качестве осветлителя при электроварке стекла. Манвелян М. Г., Мелик-Ахназарян А. Ф., Костанян К. А., Ерзнкян Е. А., Налчаджян С. О., Оганесян С. Т., Изв. АН

АрмССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. н., 1955, **8**, № 1, 75—79 (рез. арм.)

Ввиду специфич. особенностей электроварки стекла проведена работа по выяснению возможности применения KCl (I) в качестве осветлителя при варке электроколбочного стекла при добавке в шихту 0,25;0,5 и 1,0 % I (по весу шихты с боем). В печь подавалась шихта с 25, 30 и 50% боя; загрузка шихты составляла 20, 30, 40 и 50 *кг/час*. Перед вводом в печь I проверялось состояние футеровки печи и определялось содержание окислов Al, Fe, K в стекле. В результате работы установлено: I в кол-ве 1,0 и 0,5% отрицательно действует на футеровку и электрод и вызывает повышение окиси Fe в стекломассе; введение 0,25% I не приводит к заметному увеличению содержания Fe в стекломассе, но сопровождается бурным выделением паров I; варка происходит нормально, осветление получается хорошим. С. И.

23105. **О размерах горячей зоны стекловаренных ванных печей. Нарусэ** (ガラスタンク窯熔解槽の寸法に關する一考察. 成瀬省), **窯業協會誌**, Ёгё кёкайси J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 706, 97—101 (япон.; рез. англ.)

Выводится ур-ние, связывающее размеры печи с потерями тепла через стенки горячей зоны для окрашенных стекол. Это ур-ние позволяет вычислить оптимальную глубину ванны, которая, однако, оказывается значительно больше глубин, встречающихся на практике. Отношение практич. и расчитанных величин является линейной функцией от объема горячей зоны печи, что позволяет использовать ур-ние при конструировании печей. Точное выражение требует введения других трудно учитываемых факторов. В. Я.

23106. **Новые способы охлаждения стеклоплавильных агрегатов. Плавчан** (Nové spôsoby chladenia taviacich sklárskych agregátov. Plavčan Anton), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 7, 160—161 (словац.)

Описание разных способов воздушного охлаждения. Е. С.

23107. **Сокращение времени розжига стекловаренных ванных печей. Задражил** (Zkrácení vyhřívání sklářských van. Zadražil Josef), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 6, 128—130 (чеш.)

Изложение порядка розжига печи, обеспечивающего ускоренное доведение ее до рабочей т-ры. Е. С.

23108. **Бесшумная горелка для выдувания стекла. Рех** (Nehlučný kahan na foukání skla. Rech Josef), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 6, 258—259 (чеш.)

Устранение шума достигается конструкцией горелки, обеспечивающей хорошее перемешивание подаваемого кислорода с газом и воздухом. Е. С.

23109. **Зависимость стоимости стекломассы от производительности печи. Людвиг** (Zusammenhang zwischen Wannenbelastung und Kosten des geschmolzenen Glases. Ludwig Paul F.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 10, 357—360 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано влияние различной производительности ванной печи, имеющей варочный бассейн площадью 20 $м^2$, на себестоимость стекломассы. Оказалось, что при повышении производительности этой печи с 8 до 24 *т/сутки* себестоимость стекломассы при работе печи в течение 300 суток в год снизилась на 42,2%. Наибольшее снижение стоимости произошло за счет топлива (газа), затраты на который уменьшены примерно в 3 раза. М. С.

23110. **Сетчатая печать в стеклоделии и керамике. Барта** (Sítový tisk ve sklářství a keramice. Bárta Rudolf), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 6, 131—132 (чеш.)

Для печати по стеклу и тонкой керамике широко используется сетчатый принцип, впервые примененный в шелковой пром-сти. Производительность на ручных станках составляет 400—500 оттисков в 1 час, на механич. станках достигает до 4000—5000 оттисков. Печатание производится термопластичными красками. Новым методом является электропроводный метод с применением электронной аппаратуры. Е. С.

23111. **Реакции между стеклом и огнеупорными стенками. Часть II. Соотношение плотности шлиров от огнеупорных стенок и оконного стекла при высоких температурах. Лёфлер** (Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden. Teil II. Das Verhältnis der Dichten von Schlieren feuerfester Wände zu der von Tafelglas bei höheren Temperaturen. Löffler Johannes), Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 10, 392—393 (нем.)

Изучалась плотность шлиров (Ш), возникающих около огнеупорных стен печи. Значения плотности Ш при высоких т-рах трудно рассчитать, так как состав Ш отличается от состава растворенного огнеупора в стекле, напр. корхарт дает Ш, содержащие нефелин или полевой шпат. Установлено, что глина из Гроссальмероде дает Ш с плотностью значительно меньшей, чем плотность окружающего стеклянного расплава. При опытах с корхартом часть Ш имеет меньшую плотность, чем окружающее стекло, и поднимается в нем; другая часть имеет приблизительно такой же уд. вес, как стекло. Часть I см. Glastechn. Ber., 1952, **25**, 405—411. В. М.

23112. **Химический состав неорганических волокон: стекловолокно, минеральная вата, шлаковата, вата из горных пород и т. п. Часть I. Кармаус** (Chemische Zusammensetzungen anorganischer Fasern (Glasfasern, Mineralwolle, Gesteinswolle, Schlackenwolle u. dergl.) Teil I. Karmaus Hans J.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 5, 154—157; № 6, 189—192 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании производственных данных и патентной литературы приведено 130 составов стекла, применяемого для выработки различных видов неорганич. волокон (преимущественно для стеклянного волокна). Это стекло разделяется на три больших группы: безборное, борсодержащее и свинцовое; таким образом, кремнезем, борный ангидрид и окись свинца рассматриваются как основные компоненты стекла; (R_2O_3 обозначает Al_2O_3 и другие полуторные окислы, RO — щел.-зем. и другие 2-валентные окислы, R_2O — щел. окислы). Группа безборного стекла состоит из трех подгрупп: система $SiO_2 — R_2O_3 — RO — R_2O$, система $SiO_2 — R_2O_3 — RO$ и система $SiO_2 — R_2O$. Группа борного стекла включает шесть подгрупп стекла следующих систем: $SiO_2 — B_2O_3 — R_2O_3 — RO — R_2O$; $SiO_2 — B_2O_3 — R_2O_3 — RO$; $SiO_2 — B_2O_3 — R_2O_3 — R_2O$; $SiO_2 — B_2O_3 — RO — R_2O$; $SiO_2 — B_2O_3 — RO$; $SiO_2 — B_2O_3 — RO$. Приведены краткие сведения об исходных материалах для некоторых из указанных стекол и о методах произ-ва неорганич. волокон. С. И.

23113. **Прочность стеклоткани подвергнутой тепловой обработке. Ярай** (The strength of heat cleaned glass cloth. Jaray F. F.), Brit. Plastics, 1955, **28**, № 4, 155—156 (англ.)

Увеличение прочности стеклянных нитей с уменьшением диаметра и увеличением скорости вытягивания автор объясняет с точки зрения изменения условий образования внутренних пустот и трещин. Существование пустот и трещин, влияющих на прочность нити, подтверждается увеличением прочности нити в результате травления плавиковой к-той. Однако продолжительное травление снова ослабляет нить, что может быть объяснено открытием внутренних трещин, переходящих на поверхность после растворения слоя опре-

деленной толщины. Эта гипотеза не может объяснить поведения стеклянной нити при тепловой обработке. Стеклянная пряжа, подвергнутая нагреванию, становится исключительно хрупкой и, будучи пропитана винилтрихлорсиланом, снова почти восстанавливает свою прочность. При вытягивании нитей, по мнению автора, всегда образуется некоторое число нитей с капиллярными включениями газов по причине захвата микроскопич. пузырьков воздуха из расплава. При нагревании нитей до 250—300° давление газа в капиллярах почти удваивается и такие нити разрушаются, либо делаются более хрупкими. Обработка таких нитей смолами упрочняет их вследствие эффекта склеивания. Н. П.

23114. Три новых вида стекломатов из механически связанного волокна. Калхун (Three types of new machanically-bonded fiber glass mat. Calhoun L. M.), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 3, 106—108 (англ.)

Армированные стеклопластики (АС) из стекломатов с неориентированным стекловолокном обычно слегка проклеиваются определенным кол-вом связующего материала, полностью или частично отвержденного, это приводит к колебаниям плотности материала и связано с затруднениями по сочетанию первичного связующего с наносимой впоследствии основной смолой. Разработаны новые виды стекломатов из механически связанных замасленных стеклянных волокон, нарезываемых из однонаправленной ровницы или стеклянной ткани. Такие маты обладают следующими преимуществами: благодаря повышенной сцепляемости волокон отпадает необходимость в предварительном формовании и устраняется опасность разрыва на изгибах при формовании; они лучше пропитываются смолами, чём химически склеенные маты, в которых ранее образовавшаяся корка препятствует смачиванию волокна смолой; их об. вес может изменяться в широких пределах; эти маты легко сочетаются с любыми смолами, что чрезвычайно упрощает процесс изготовления из них АС; большая однородность материала позволяет широко применять его в массовом произ-ве. Основные свойства АС из указанных матов (на полиэфирной смоле): прочность на изгиб $2240 \pm \pm 210$ *кГ/см²*; прочность на разрыв 1400 ± 140 *кГ/см²*; модуль упругости при изгибе $(112 \pm 14) \times 10^3$ *кГ/см²*); высокая степень сохранения прочности во влажном состоянии (50—85% в зависимости от предварительной хим. обработки хромистыми или кремнийорганич. соединениями); нерасщепляемость отвержденных АС. Три типа стекломатов имеют фирменные названия: Format, Rovmat, Fabmat. Format изготовляется из неориентированного волокна, и вес его может изменяться в пределах 0,61—3,05 *кг/м³*. Rovmat, в которых однонаправленная ровница перемежается с неориентированными волокнами, отличается большой прочностью, имеет вес от 0,9 *кг/м³* и выше, применяются для изготовления труб, фитингов, различных изделий криволинейной формы и многослойных конструкций. Fabmat представляет стеклоткань, механически связанную с нарезанным волокном, которое наносится в виде слоя определенной толщины; этот материал применяется для изготовления труб, напорных баков и предварительной пропитки. Приведены соображения об особенностях формования АС стекломатами каждого типа. С. И.

23115. Производство минерального волокна из глины. Тун Ху-сун (用泥土製造礦物棉. 童祜嵩), 科學畫報, Кэсюэ хуабао, 1954, № 7, 263 (кит.)

Популярное изложение технологии произ-ва минер. ваты. М. Б.

23116. Применение стеклопластиков для постройки лодок. Уиттекер (How about fibrous glass? Whitteker Kenneth), Rudder, 1955, **71**, № 4, 16—18, 46 (англ.)

Сочетанием двух видов пластич. материалов, стекла и полиэфирных смол, получены стеклопластики (СП), более прочные, чем сталь, и более легкие, чем Al. Стеклянное волокно для СП производится в США фирмами: Owens-Corning Fiberglas Corp., Glass Fibers, Incorporated Libbey-Owens Ford Glass Co. и Pittsburgh Plate Glass Co.; ~ 300 видов полиэфирных смол поставляются 42 фирмами; кроме того, ряд фирм изготовляет стеклянные ткани для СП. За последние 10 лет нанесены защитные покрытия из СП на 200 000 лодок различных размеров. Такое покрытие не может быть эффективным в случае большой изношенности лодки; вместе с тем следует иметь в виду, что лодки из СП нуждаются в уходе и регулярном осмотре, в целях своевременного удаления с их поверхности морских рачков и других организмов. Защитный материал из СП наносится в виде паст, содержащих соответствующие кол-ва стекловолокна и полиэфирной смолы; приведен перечень фирм, изготовляющих эти пасты. Недостатком полиэфирных смол является плохая адгезия к металлу; применение эпоксидных смол устраняет этот недостаток. Ведутся работы по применению в качестве армирующих материалов в пластиках, кроме стекловолокна, и других синтетич. волокон: найлона, орлона, дакрона, ванилона, дайнеля. С. И.

23117. Сверхтонкое кварцевое волокно. Сегерстром (Quartz fibers too small to see. Segerstrom Fred W.), Amer. Glass Rev., 1955, **75**, № 3, 44, 65 (англ.)

Сверхтонкое кварцевое волокно (СТКВ) получено впервые в 1952 г. Этот материал производят теперь в виде штапельного волокна. СТКВ может быть получено любой степени чистоты благодаря точно регулируемому режиму его произ-ва. Средний диаметр СТКВ равен 0,75 μ; оно обладает большой гибкостью и высокой теплоизоляционной способностью к пределах т-р до ~ 1650° и об. в. ~ 48 *кг/м³*. Области применения СТКВ: термич. изоляция выхлопной части реактивных двигателей, изоляция электрич. машин, защита от радиоактивного излучения, замена стратегич. дефицитных материалов (асбеста и др.), комбинированная («ступенчатая») изоляция в сочетании с другими менее эффективными изоляционными материалами. Для конструкторов и ученых СТКВ представляет большой интерес благодаря его малой усадке, высокой упругости, устойчивости к вибрации и способности к обкладке поверхностей неправильной формы. С. И.

23118. Будущее кварца и кремнезема. Эдуардс (The future of quartz and silica. Edwards F. J.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 186, 58T — 60T (англ.)

Указаны пути улучшения качества исходных материалов для произ-ва плавленого кремнезема и кварца. Показана возможность расширения области их применения. См. также РЖХим, 1956, 1496, 1497. В. Р.

23119. Ультразвуковая абсорбция плавленого кремнезема при низкой температуре и высокой частоте. Андерсон, Бёммель (Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies. Anderson O. L., Bömmel H. E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 4, 125—131 (англ.)

В плавленом SiO_2 при низкой т-ре и высокой частоте наблюдается большой эффект внутреннего трения, который связывается со «структурой стеклообразного состояния». Подобного эффекта не наблюдалось у SiO_2 кристаллич. структуры. Приводятся результаты измерения жесткости и внутреннего трения в зависимости от т-ры и частоты для расплавленного SiO_2. Рассматривается природа внутреннего трения и указы-

вается, что трение является следствием структурной релаксации. Г. М.

23120. Получение плавленого кварца в печи солнечного излучения. Тромб, Фоэкс (Préparation de silice fondue au four solaire. Trombe F., Foex M.), Silicates industr., 1954, **19**, № 12, 406—411 (франц.)

На небольшой печи солнечного излучения (ПСИ) мощностью 2 *квт* изучались условия её работы. Различные виды кварца поглощают лишь очень малое кол-во лучей (0,3—3,0 μ) видимой и близкой к ИК и УФ-части спектра; кварцевые пески менее чистые, чем горный хрусталь, легко нагреваются до высокой т-ры и плавятся. Для плавки в ПСИ применялся песок, содержащий кремнезема 99,8%, с размером зерен 0,2—0,3 *мм*; плавка облегчалась при наличии небольших примесей (в %): глинозема 0,05, окислов Fe 0,02; окиси Ca и Mg 0,05; оставшихся в песке после магнитной сепарации и промывки к-той. Плавка горного хрусталя может быть облегчена путем его более тонкого измельчения. Конц. излучение получалось в ПСИ при помощи параболич. зеркала диам. 2 *м*, с фокусным расстоянием 0,85 *м*. При плавке почти не получается пузырей. Скорость плавки в указанных условиях составляет до 6 *г/мин*. Материал можно перемещать относительно направления излучения, либо подавать непрерывной струей, либо применять нагревание путем аккумулирования энергии излучения. Приведено описание центрифугальной ПСИ. Скорость плавки повышается с увеличением площади интенсивного излучения. При наиболее благоприятных условиях скорость плавки песка составляла 10 *г/мин*, средняя теплоемкость 0,275 (при 15—1700°), теплота плавления 135 *кал* (420 *вт/мин* для расплавления 10 *г* песка); к. п. д. ~ 20%. Применение более мощных печей позволяет значительно повысить к. п. д. и кол-во выплавляемого материала; в печи мощностью 50 *квт* получены куски плавленого кварца весом в десятки *кг*; из таких кусков можно вытягивать трубы или формовать под давлением кирпичи. С. И.

23121. Глянцевые краски. Ружевич (Farby lustrowe. Różewicz Eryk), Szkło i ceram., 1955, **6**, № 1, 15—17 (польск.)

Приводятся рецептура и способы подготовки поверхности и нанесения ряда красок для стекловидных, керамич. и стеклянных изделий. Е. С.

23122. Красные кристаллические низкотемпературные глазури. Сейшлаг (Red crystal glazes at low fire. Beishlag George), Ceramics Monthly, 1955, **3**, № 5, 13, 40 (англ.)

Окись Cr рекомендуется для глазурования гончарных изделий. Приводятся примерные составы глазурей и способы их нанесения. А. Я.

23123. Новый состав глухой белой глазури. Алексеев Г. Б., Стекло и керамика, 1955, № 9, 16

Глазурь основана на применении отходов технич. стекла 3С-5 в сочетании с глиной и карбонатами Ca или Mg. Приводится состав для т-ры обжига 920—960° облицовочной плитки из обычных кирпичных глин (в %): отходов стекла 3С-5 70, шероховч. глины 15, мела 15. При толщине глазурного слоя в 0,3—0,4 *мм* его белизна составляет 77,9%. С. Т.

23124. Производство глазурованной строительной полой керамики в Техасе. Часть I. Прюитт (Glazed structural tile manufacture in Texas. Part I. Prewitt J. K.), Brick and Clay Rec., 1955, **126**, № 4, 62—65 (англ.)

23125. О «волнистости» кафельных глазурей. Кемпе (Zum Fehler wolkiger Glasuren bei Ofenkacheln. Kempe William E.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 4, 143—144 (нем.)

Причины волнистости кафельных глазурей заключаются в применении низкого сорта сурика с примесями BaO; в различных температурных интервалах дегидратации глин; в применении плохих гипсовых форм, дающих на изделиях отложения $CaSO_4$; в слишком высоком содержании в составе глазури PbO и в несоблюдении температурного режима обжига глазуруемых изделий. С. Т.

23126. Окрашенные матовые глазури кракле. Штюрмер (Mattfarbene Sprüngelglasuren. Stürmer), Euro-Ceramic, 1955, 5, № 7,173—176 (нем.; рез. англ., франц.)

В целях предотвращения образования трещин в черепке от растрескивающихся глазурей черепок предварительно покрывают нормальной хорошо подогнанной глазурью и по ней уже наносят слой глазури, дающей после обжига сеть волосяных трещин. Для увеличения эластичности черепка рекомендуется в его состав вводить известь. Условия обжига, охлаждения, а также толщина слоя глазури играют большую роль в образовании кракле. Для окраски трещин рекомендуется применение окрашенных окислов. Глазури кракле также могут быть получены и путем нанесения на черепок цекающей глазури с последующим покрытием ее нормальной окрашенной глазурью. С. Т.

23127. Горячие детали струйных машин. Применение керамических покрытий для низколегированных сталей. Лонг (Jet engine hot parts. Use of ceramic coated low alloys. Long J. V.), Iron and Steel, 1953, **26**, № 9, 382—386 (англ.)

Описываются результаты заводских испытаний керамич. покрытий стальных деталей машин, работающих при высоких т-рах. Установлено, что тонкослойные керамич. покрытия устойчивы в этих условиях. П. В.

23128. Определение цинка в вытяжках из эмалированной посуды. Петцольд, Ланге (Über die Bestimmung der Zinkabgabe aus Kochgeschirremails. Petzold Armin, Lange Ingeborg), Silikattechnik, 1954, **5**, № 3, 102—105 (нем.)

Присутствие мешающих в-в заставляет отказаться от непосредственного нефелометрич. определения Zn в вытяжках, получаемых при испытании эмалированной посуды. Предложен метод предварительного экстрагирования Zn. К вытяжке, получаемой действием 4%-ной CH_3COOH на посуду, содержащей 0,3—0,4 *мг* Zn, прибавляется: 1 *мл* 5%-ной KCN, 1 *мл* HCl (индикатор конго), равный объем 5%-ной CH_3COONa (буфер) и 5 *мл* 50%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$. Zn экстрагируется р-ром дитизона в CCl_4. Для удаления Cd и других металлов экстракт промывается р-рами $Na_2S_2O_3$ и Na_2S. Zn-дитизонат разлагается разб. HCl и Zn переводится в водн. фазу, в которой определяется нефелометрически с помощью р-ра $K_3Fe(CN)_6$. Определению Zn не мешают Pb, Cd, Cu, Ni, Co, Fe и Mn. Б. В.

23129. Огневое эмалирование алюминиевых сплавов.— (Feueremaillierung von Aluminium-Legierungen.—), Schweiz. Schlosser-Ztg, 1954, **55**, № 14, 517—518; 533—534

Описаны свойства спец. эмалей, применяемых для покрытия Al-сплавов. Эти эмали стойки против к-т, щелочей, сульфидов и только слегка подвержены коррозии р-рами хлоридов. Эмали обладают высокой термич. стойкостью и не трескаются при охлаждении холодной водой эмалированных изделий, нагретых до 500°. Al-изделия, покрытые этой эмалью, отличаются большой прочностью и могут практически без риска подвергаться механич. обработке: сверлению, штамповке, распиловке и т. п. В. Я.

23130. Изучение условий получения фарфоровых шликеров с нормальными свойствами. Штейнберг Ю. Г., Тр. Гос. н.-и. керам. ин-та, 1955, вып. 1, 52—64

Для изучения условий получения фарфоровых шли-

керов с нужными свойствами определялись показатели упругости просяновского и глуховецкого каолинов и литейного шликера фарфора Дулевского з-да. Выяснено, что причина непостоянства упругих свойств суспензий каолинов—технологич. условия добычи и обогащения. Рекомендуется организовать добычу и обогащение каолинов для нужд керамич. пром-сти по спец. режиму. В качестве метода контроля рекомендуется измерение предела сдвига на крутильном приборе СНС-2. И. З.

23131. Горячая вода при приготовлении керамических масс. Хейер (Heißes Wasser bei der Aufbereitung. Heyer Herbert), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 8, 323—324 (нем.)

Обсуждаются перспективы применения горячей воды в процессах приготовления керамич. масс. Горячая вода ускоряет процесс распускания и гомогенизации массы вследствие значительного понижения вязкости воды при нагревании. Указанное мероприятие снижает расходы по механич. измельчению глины в процессе затворения. Г. М.

23132. Дефекты литья. Некоторые причины и меры устранения. Фелпс (Casting defects. Some causes and cures. Phelps G. W.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 1, 74—76 (англ.)

90% всех дефектов керамич. изделий при отливке вызываются колебаниями в дефлокуляции глинистых частиц. Литейный шликер состоит из 4 компонентов: воды, коллоидального в-ва (частиц $< 0{,}5\mu$), дефлокулирующего электролита и непластичной составляющей с частицами $> 0{,}5\mu$. Литейный шликер дефлокулирует, когда добавлены определенные соли щел. металлов. Присутствие в шликере ионов Ca, Mg и Fe противодействует дефлокуляции и ее успех в данном случае зависит от характера аниона. Напр., силикат Na обеспечивает лучшую дефлокуляцию, чем сода, так как образующиеся в результате обменных р-ций силикаты Ca, Mg и Fe менее растворимы, чем соответствующие карбонаты. Степень дефлокуляции шликера определяет и кол-во удерживаемой им воды. Чем больше последней, тем больше и склонность его к тиксотропии. Лучшим средством обеспечения необходимых литейных свойств шликера является его контроль. Определения вязкости и уд. веса являются недостаточными, необходимо определение тиксотропных свойств шликера с помощью пластометра Шерера или вращающегося вискозиметра. С. Т.

23133. Литье керамических изделий с подогретым шликером. Рольке (Gießen keramischer Erzeugnisse mit temperierter Gießmasse. Rolke Heinz), Silikattechnik, 1955, **6**, № 9, 405 (нем.)

Проводились опыты отливки из подогретых кафельных масс с 35% молотого шамота с величиной частиц до 1,5 *мм*. Шликер брался при 22, 30, 50, 70, и 90°. Получены следующие результаты: вязкость шликера при подогревании уменьшается до 40%, скорость набирания массы повышается до 45% и сопротивление изгибу в воздушно-сухом состоянии повышается на 45%. С. Т.

23134. Пористая керамика. Слёйс (Poreus keramisch materiaal. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1955, **54**, № 1738, 38—41; № 1739, 86, 89—90 (голл.)

Рассматриваются физ., технич. свойства и применение пористой керамики (ПК). Описаны фильтры из ПК для работы под давлением и разрежением, диффузоры для ввода газа в жидкость, из которых новейшие типы обладают пониженным сопротивлением продавливанию пузырьков, диафрагмы для электролизеров, в том числе «дехроматор» для хромовых гальванич. ванн. Для псевдоожижения слоя сыпучего материала применяют наклонные желоба с дном из ПК, через которое подводится газ. Проращивание семян производят на пластинках из ПК. ПК применяют для увлажнения воздуха в камерах и дезинфекции воздуха медленным испарением поглощенного реагента. К. Г.

23135. Влияние содержания талька на прозрачность фарфора. II. Изменение цвета и отношения Fe^{2+}: :Fe^{3+} с содержанием талька. Нода, Хагино (磁器の透光度におよぼす滑石添加の影響（第2報）.磁器の色調と第1鉄對第2鉄比.野田稲吉,萩野平）,窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 695, 331—333 (япон.; рез. англ.)

Образцы фарфора с 1% Fe_2O_3 и различными кол-вами талька получали обжигом при 1300° в восстановительной атмосфере. Содержание общего и закисного железа определяли хим. анализом. С увеличением содержания талька отношение $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ повышалось. Прозрачность образцов толщиной 0,2, 0,5 и 1,0 *мм* измеряли спектрофотометром, а также определяли их хроматич. данные, блеск, чистоту и преобладающие длины волн. Цвет образца фарфора без талька был серо-голубовато-белый, с 2% талька цвет становился светлее и более голубовато-белым, с 5% талька — снова превращался в кремово-белый. Изменение оттенка цвета фарфора является результатом изменения соотношения $Fe^{2+} : Fe^{3+}$, а увеличение прозрачности — результатом введения талька. Сообщение I см. РЖХим, 1955, **52**606. **А. Ч.**

23136. Применение вибрации в керамике. Хельм (Die Anwendung des Rüttelns in der Keramik. Helm Georg), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 11, 243—245, № 12, 266—269 (нем.)

Рассматривается вопрос формования керамич. изделий с применением вибрации. Часть отвешенной массы закладывается в форму, которая прикрывается крышкой с полым цилиндром, в который забрасывается остальная масса. В цилиндр входит пуансон, который может спрессовывать массу. Вибрация может передаваться массе или через вибрирующую площадку, на которой укрепляется форма, или вибрацией самого пуансона, или сочетанием обоих вибраций. От быстрых с небольшой амплитудой колебаний керамич. масса переходит в текучее состояние и хорошо заполняет форму. Давление пуансона при этом способствует получению плотных отформовок. Плотность отформовки находится в прямой зависимости от степени извлечения из массы воздуха, что является довольно трудной задачей, особенно в процессе формования. Описаны немецкие патенты, предлагающие решение этой задачи, а также усовершенствование конструкции уплотняющей плиты и пресса.

Описываются немецкие патенты тяжелых вибропрессов для прессования под большими давлениями из порошкообразных масс. Применение вибрации при литье позволяет значительно сократить в литейных шликерах кол-во воды и скорость набирания массы. По герм. пат. 636254 рекомендуется отливку крупногабаритных изделий производить частично и после сборки последних в особом станке подвергать вибрации, в результате чего происходит более совершенное, чем обычное склеивание, соединение частей крупногабаритного изделия. Согласно герм. пат. 647761 нет необходимости в предварительном точном изготовлении частей крупногабаритного изделия. Достаточно заготовки частично обезвоженных кусков массы, заполнения ими формы крупногабаритного изделия и ее вибрации в течение короткого времени, при этом масса переходит в текучее состояние и хорошо заполняет форму. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 1518. С. Т.

23137. Некоторые исследования по технологии изготовления сырцового кирпича и кладки из него. Су-

харева Н. А., Изв. АН УзССР, 1955, № 1, 53—57 (рез. узб.)

Освещается вопрос использования кирпича-сырца в качестве стенового материала в зависимости от физ. свойств сырья. Дается методика определения временного сопротивления сжатию сырца по числу пластичности и влажности грунта, из которого сырец изготовлен. На основании разработанных автором эмпирич. ф-л представляется возможным установить ожидаемую марку сырца, что может быть использовано при проектировании. Д. Ш.

23138. Предупреждение появления выцветов на кирпичах путем обработки их силиконом. Гёбель (Verhinderung von Ausblühungen an Ziegeln durch Silicone. Goebel Ernst), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 20, 837—841 (нем.)

Появление выцветов на кирпичах, служащих в наружных стенах зданий, при воздействии атмосферной влаги наблюдается даже при незначительном содержании в кирпичных глинах солей щел. и щел.-зем. металлов. Для предотвращения появления выцветов рекомендуется применять обработку кирпичей разб. р-ром силикона (1 : 20). Преимущество этого способа, по сравнению с другими (покрытие парафином, воском и др.), заключается в том, что, предохраняя кирпич от воздействия влаги, он не снижает его воздухопроницаемости. Приведено описание метода, согласно которому необработанные и обработанные (погружением на 1 сек. в р-р силикона) кирпичи подвергаются длительному воздействию 10%-ных р-ров различных солей ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, NaCl, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Наблюдение за опытными кирпичами показало, что на всех необработанных кирпичах через определенные промежутки времени появляются выцветы, не обнаруженные на обработанных силиконом кирпичах. Однако последние иногда после обработки некоторыми солями дают сколы. Автор рекомендует профилактич. обработку силиконом кирпичей наружных стен, причем производить эту обработку можно по штукатурке. Автор считает возможным применять также обработку силиконом черепицы. А. П.

23139. Тоннельно-кольцевая печь для обжига кирпича. Соболев М. А., Гор. х-во Москвы, 1955, № 6, 33—35

Описан опыт реконструкции кольцевой печи в туннельно-кольцевую на Воронцовском кирпичном з-де. Сущность реконструкции заключается в том, что в процессе обжига кирпича движение газов происходит, так же как в кольцевой печи, но садка и выставка производится отдельными секциями на вагонетках, загрузка и разгрузка которых осуществляется вне печи. При этом улучшаются условия труда садчиков и выставщиков. Приведен продольный и поперечный разрезы реконструированной печи, из которых видно, что после реконструкции печь состоит из двух туннелей, соединенных каналами, через которые двигаются дымовые газы из одного туннеля в другой. Д. Ш.

23140. Кирпичи из солей морской воды. Рекки (Mattoni dall'acqua del mare. Recchi Alberto), Metallurgia ital., 1954, 46, № 3, Atti notizie, 85—86 (итал.)

Описание получения магнезитового кирпича из солей морской воды в США. Известь или доломит вводится в кирпич иногда в виде двух фракций. Е. С.

23141. Производство крупных пустотелых блоков. Аше (Aperçu sur la fabrication des briques creusès de grandes dimensions. Hachet L.), Ind. céram., 1955, № 464, 133—134 (франц.)

Рассматриваются условия получения высококачественных крупных пустотелых блоков при небольших масштабах произ-ва. Важным условием является приготовление однородной массы. Для повышения пластичности некоторых глин в массу вводится Na_2CO_3 в виде р-ра. Применение вакуум-прессов дает положительные результаты лишь в случае, если масса была предварительно равномерно увлажнена. Разностенность сырца не допускается. Следует предусматривать округления углов, особенно для внутренней полости изделия. В процессе сушки изделий основное внимание следует уделять первому периоду сушки, во время которого происходит воздушная усадка, особенно опасная для крупных изделий. Брак при сушке возникает в результате укладки сырца после формования на пол: в этом случае поверхность, соприкасающаяся с землей, сохнет медленнее, что приводит к увеличению внутренних напряжений. Сырец следует ставить на стеллажи с открытым низом, и первый период сушки вести в закрытом помещении. В. З.

23142. Сушка и обжиг пористо-пустотелых блоков на Бескудниковском кирпичном заводе № 2. Володина Н. Н. Сб. Тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 61—84

Блоки (Б) следует изготовлять из глин с введением в шихту 20% топливного шлака калорийностью не выше 1500 *ккал/кг* и 10% опилок, что обеспечивает хорошую формуемость сырца и повышенное качество готовых изделий, а также экономию топлива порядка 17,4%. Оптимальный срок сушки Б — 49—52 час. при т-ре теплоносителя в центральном подводящем канале сушилок 60±5°. При сушке Б должна быть использована многократная циркуляция отработанного теплоносителя. Максим. т-ра обжига Б составляет 950—980° при давлении газа в горелках, обеспечивающем максим. т-ру обжига на двух последних горелках. Оптимальный срок обжига Б равняется 36 час. Г. К.

23143. Обзор некоторых органических связок, используемых в производстве изделий строительной керамики. Уайлд (Review of some organic binders for use in structural clay products. Wild Alfred), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, 33, № 12, 368—370 (англ.)

Указывается влияние органич. связок на процесс произ-ва керамич. изделий, специфичность их действия на различные глины, перечислены применяемые типы связок (мука и крахмал, смолы, альгинаты, спирты и целлюлозы, экстракты древесины) и как наиболее дешевые и доступные рекомендуются для широкого применения различные производные лигнина (соли Ca, Na и аммония). М. К.

23144. Силиконы в строительной керамике (Silicones sur terres cuites A. G.), Ind. céram., 1954, № 459, 327—328 (франц.)

Высокая хим. и термич. устойчивость и гидрофобность силиконов позволяет применять их в качестве защитного покрытия для некоторых строительных материалов (кирпичи, черепица и др.). Силиконы повышают водонепроницаемость, сильно понижают водопоглощение и газопоглощение, уменьшают выветривание и растрескивание от мороза кирпича и черепицы. Дан краткий обзор отдельных работ по этому вопросу. С. И.

23145. Поляризация окислов огнеупоров, погруженных в расплавленное стекло. Ле-Клер, Пешес (Polarisation des oxydes réfractaires plongés dans le verre fondu. Le Clerc Pierre, Peyches Ivan), Silicates industr., 1954, 19, № 11, 374—379 (франц.)

Расплавленное стекло образует вместе с погруженным в него огнеупором гальванич. пары. При изучении зависимости проводимости различных огнеупоров от т-ры установлено, что при высоких т-рах некоторые огнеупоры обладают почти такой же проводимостью, как и расплавленное стекло. Взаимодействие с огнеу-

порами изучалось на стекле состава (в %): SiO_2 70,75, Na_2O 13,80, CaO 11,33, MgO 2,60, Al_2O_3 0,45, Fe_2O_3 0,15; SO_3 0,55. Предварительно производилось измерение э. д. с. между металлич. электродами или окисью металла и контрольным платиновым электродом в температурном интервале 500—1200°, а также при 1350°; таким путем определена э. д. с. между Pt и сплавами металлов: Fe, Mo, Ni, Cu, Ag, Au, Tu и Pt-Rh. Измерена также э. д. с. между Pt (контрольный элемент) и различными окислами: SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MgO и CaO. Зная э. д. с. гальванич. элементов, образованных различными стеклами, можно изучать строение стекол и определять их состав; напр., можно контролировать содержание Na при плавке стекла, измеряя периодически пару, состоящую из образцов вырабатываемого и контрольного стекла. Разработан также метод контроля степени разъедания огнеупоров. С. И.

23146. Форстеритовые огнеупоры, получаемые из серпентина с добавкой доломита. Браниский (Produse refractare forsteritice din serpentina cu adaos de dolomită. Braniski Al.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 1-2, 19—32 (рум.; рез. русс., франц.)

В связи с дефицитностью MgO в стране исследована возможность получения форстеритовых огнеупоров (ФО) из серпентина (С) с добавкой доломита (Д). Опыты показали, что при прибавлении от 15 до 25% Д и С значительно повышается огнеупорность, уд. и об. вес и уменьшается пористость, улучшаются механич. свойства. Увеличение добавки Д свыше 25% снижает огнеупорность с 1825 до 1550° при 40% Д. Применение Д вместо MgO дает возможность получить ФО с повышенной термостойкостью в обычных промышленных печах с максим. т-рой 1500° без применения плавней или минерализаторов. При использовании нормальных С рекомендуется добавлять 25% Д, а при магнезиальных С — не выше 15%. Это необходимо для получения огнеупоров с миним. содержанием монтичеллита и энстатита. ФО с добавкой Д, которые уступают по огнеупорности магнезитовым, доломитовым или обычным ФО, рекомендуется использовать вместо шамотных, нейтр. или основных огнеупоров. Я. М.

23147. Огнеупорные изоляционные материалы и сырье для них растительного происхождения. Джонс (Refractory insulators and porous media from vegetable sources. Jones James D.), J. Canad. Ceram. Soc., 1954, **23**, 99—103 (англ.)

В качестве сырья огнеупорного изоляционного материала (ОИМ) рекомендуется применять золу шелухи риса, которая составляет 20 вес. %. Вследствие широкого потребления риса его зола может служить надежным источником сырья ОИМ. В золе содержится SiO_2 94,5 и $< 2\%$ $K_2O + Na_2O$; ее огнеупорность 1650°. Кремнезем находится в тонкодисперсном состоянии, в форме кристобалита. Теплопроводность золы равна теплопроводности вермикулита. Сообщаются также результаты работ по выпуску опытной партии ОИМ. Производственная схема не отличалась от обычной; зола применялась в качестве наполнителя с известково-кремнеземистой связкой. Изделия обжигались при т-ре, близкой к т-ре службы ОИМ. Полученные ОИМ характеризовались следующими свойствами: об. в. 0,48—1,04; кажущаяся пористость 77,97—61,79%; огнеупорность $\sim$ 1650°; термич. расширение $< 1\%$ при т-ре 1038°; предел прочности при сжатии 10—70 *г/см²*; т-ра службы, определяемая путем расчета $\sim$ 1600°; теплопроводность при т-рах 257—1210° почти в два раза меньше, чем у хорошего промышленного ОИМ; термостойкость — хорошая. А. П.

23148. Производство силлиманитовых огнеупоров из силлиманитового прибрежного песка Траванкорского месторождения. Часть II. Влияние некоторых добавок минералов и окислов металлов на температуру превращения силлиманита в муллит. Рой-Чаудхури, Сингх (Production of sillimanite refractories from Travancore beach sand: Part II-effect of some mineral and oxide additions on the temperature of conversion of sillimanite to mullite. Roy Chowdhury K. P., Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C). 14**, № 1, B27 — B33 (англ.)

Исследовано влияние добавок MgO, CaO, B_2O_3, CaF_2, CO_2O_3, Cu_2O, MnO_2, ThO_2, ZnO, топаза, апатита, полевого шпата и монацита на муллитизацию (М) глинисто-силлиманитовой шихты, состоящей из 70% неизмельченного силлиманита, 20% силлиманита (— 250 меш) и 10% каолина. Трехпроцентная добавка MgO, CaO или B_2O_3 не вызывает заметной М. Почти полная М достигается при 2 %-ной добавке CaF_2 или 15%-ной топаза и т-ре обжига 1550° с 3-часовой выдержкой. Добавка 0,5% Cu_2O, MnO_2 или ZnO ведет к образованию в течение 3 час. 90% муллита при 1550°. При таком же кол-ве ThO_2 М не превышает 60%. С увеличением кол-ва ThO_2 до 1% достигается полная М при 1500° в течение 3 час.; огнеупорные свойства при этом не снижаются. Добавка 1% Cu_2O также ведет к полной М при 1500° с более длительной выдержкой. При 1,5% Cu_2O полная М достигается при 1500° в течение 3 час., но т-ра плавления при этом снижается с 1850 до 1800°. Добавка MnO_2 ведет к образованию 90% муллита при 1500° с более длительной выдержкой. Часть I см. РЖХим, 1955, 43619. В. З.

23149. О рациональной технологии изготовления высокоглиноземистых изделий. Дудавский И. Е., Иосельзон С. Д., Огнеупоры, 1953, № 9, 387—396

Предлагаемый способ получения плотно формующегося глинозема основан на высокой диффузионной способности двуокиси титана в глиноземе при обжиге; это позволяет вводить титансодержащую добавку без предварительного помола глинозема и без особо жестких требований к качеству смешения. Для получения нужных результатов достаточно внести в глинозем 0,5% двуокиси титана или 2,5% титано-глиноземистого шлака. Смесь обжигается при 1420—1450°. Такой обжиг глинозема с добавкой дает возможность получить материал, дающий плотную укладку зерен при прессовании: пористость брикетов, отпрессованных при давлении 300 *кг/см²*, 33—36% вместо 50—55% у молотого технич. глинозема и 40—43% у глинозема, обожженного без добавки. Предложены также другие методы получения плотно формующегося глинозема. В отдельных опытах установлено, что предварительный помол глинозема не только не нужен, но и вреден. Из смеси плотно формующегося глинозема с глиной при прессовании под давл. 1000 *кГ/см²* получен сырец с пористостью 16—18% (совсем без шамота). Применение плотно формующегося глинозема позволяет получать изделия плотные в сырце и после обжига, имеющие небольшую усадку в обжиге. А. Ч.

23150. Высокоглиноземистый кирпич в своде дуговой электропечи. Скороход С. Д., Огнеупоры, 1953, № 10, 470

Свод 5-*т* электропечи был выполнен из высокоглиноземистого ($Al_2O_3 + TiO_2 = 75,4\%$) кирпича, взамен хромомагнезитового, вызывающего из-за большой электропроводности короткое замыкание в кладке свода. Срок службы свода из высокоглиноземистого кирпича на 1,7% выше средней стойкости хромомагнезитовых сводов в той же печи. А. М.

23151. Значение примесей в магнезитовых огнеупорах. (По поводу статьи В. А. Рыбникова и В. И. Симкина). Финкельштейн И. Д., Огнеупоры, 1953, № 9, 406—412

На примере отальковaнных магнезитов и анализа фаз магнезитовых огнеупоров и их свойств подтверждена возможность получения качеств. магнезитового огнеупора из сырья, отличающегося от саткинского, по примесям. Фазовый состав и свойства обожженного магнезитового огнеупора предопределяются не только сырьем, но и условиями технологич. процесса, влияющего на скорость р-ций, рост кристаллов, возникновение и развитие кристаллич. и стекловидных фаз. Приведена характеристика основных свойств магнезитовых огнеупоров различных видов. См. также РЖХим, 1955, 21846. Н. П.

23152. Производство и применение безобжигового хромомагнезитового кирпича. Аристов Г. Г., Огнеупоры, 1954, № 6, 248—255

Установлено, что безобжиговый хромомагнезитовый кирпич лучше динаса и почти не уступает обычному хромомагнезитовому кирпичу. Себестоимость безобжигового хромомагнезитового кирпича на 39% ниже динаса. Безобжиговый кирпич применяется для облицовки торцовых и боковых стенок воздушных и газовых вертикальных каналов, лещади газового пролета, шлаковиков, а также футеровки крышек завалочных окон мартеновских печей, в нагревательных колодцах прокатного произ-ва и в периодич. обжигательных печах огнеупорного произ-ва. Н. П.

23153. Огнеупор, увеличивающий производительность вращающейся печи. Рохов, Берк (Refractory design increases rotary kiln efficiency. Rochow W. F., Burke W. C.), Mining Engng, 1955, **7**, № 3, 285—290 (англ.)

При использовании для футеровки хромомагнезитового кирпича (ХМК) по сравнению с огнеупором из обожженных глин и алюмосиликатных материалов с большим содержанием глинозема достигается бо́льшая теплопроводность. Успешная служба футеровки из ХМК зависит от укладки стальных пластинок в швах между кирпичами, увеличивающих передачу тепла через футеровку. Применение ХМК ограничивается главным образом зоной максим. т-р. Опытами на многих вращающихся печах было установлено, что благодаря образующейся на футеровке обмазке более экономично устраивать футеровку толщиной 150 *мм*, чем 230 *мм*. Образующаяся обмазка защищает футеровку от разрушения при эксплуатации. П. З.

23154. Воздухонагреватели и применяемые для них огнеупоры. Ригертс (Appareils à vent chaud — Produits réfractaires pour Cowpers. Rygaerts A.), Silicates industr., 1955, **20**, № 1, 25—31 (франц.)

Дается подробное описание различных конструкций насадок и анализ их преимуществ и недостатков. Приведены методы и примеры расчета воздухонагревателей. Часть I см. РЖХим, 1955, 52626. В. З.

23155. Данные о карбиде кремния. IV.— (Facts about silicon carbide: IV.—), Industr. Heat., 1954, **21**, № 8, 1606, 1608, 1610, 1612, 1614 (англ.)

Описывается метод произ-ва и области применения шлифовальной шкурки на основе карбида кремния. Существенным усовершенствованием является применение метода электропокрытия. Бумага, нижний слой которой покрыт клеющим в-вом, проходит между двумя электродами. Абразивные зерна из бункера высыпаются на движущуюся бесконечную ленту, проходящую над нижним электродом, с потенциалом 25 000—60 000 *в*. Благодаря полученному заряду зерна притягиваются в направлении к противоположному электроду (или заземленной пластине) и улавливаются клеющим в-вом бумаги; последняя перемещается под заземленной пластиной. При таком методе покрытия острые кромки зерен оказываются обращенными наружу, благодаря чему шлифовальная шкурка приобретает высокие режущие свойства. В ряде случаев она применяется взамен абразивных шлифовальных кругов, как напр., на операциях шлифовки валов или чистовой отделки поверхности. Часть III см. РЖХим. 1955, 49587. В. З.

23156. Спекание огнеупорных порошков. Шварцкопф (Sintering of refractory powders. Schwarzkopf Paul), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 2, 45—47 (англ.)

Теории спекания порошкообразных металлов могут быть применимы и к спеканию карбидов, нитридов, боридов и силицидов огнеупорных металлов, хотя атомный механизм переноса материала при спекании твердосплавных фаз неясен. Большинство разработанных в последнее время твердосплавных материалов цементировано металлом. Спекание в этих системах идет в присутствии жидкой фазы, которая в большинстве случаев является эвтектич. композицией. Механизм «эвтектич.» спекания более понятен нежели спекание в отсутствии жидкой фазы. Разбирается понятие «совершенного смачивания» и высказывается гипотеза механизма образования и разрушения кристаллич. решетки во время жидкофазного спекания. С. Т.

23157. Уменьшение теплоизлучения. Сцепление огнеупорных покрытий с металлическими частями, находящимися под действием высоких температур.— (Heat radiation suppression. The bonding of refractory coatings to metal components that are subjected to elevated temperatures.—), Automob. Engr, 1953, **43**, № 569, 323—324 (англ.)

Сообщается об исследовании, проведенном с целью изыскания жароупорных покрытий (П), обладающих низкой теплоизлучающей способностью (ТС) применительно к работе газовых турбин. Определялись общая ТС как металлич. поверхностей, так и огнеупорных материалов и ее изменение в зависимости от размера частиц и толщины П. Далее излагаются способы соединения огнеупорных П с поверхностью металлов, технология нанесения и составы П и, кроме того, рассматриваются различные виды испытаний П, в частности на усталость. Предполагалось, что стенки жаровых труб являются «серым» телом, излучающим волны различной длины в первом приближении в одинаковой степени. Для измерения радиации П, нанесенных с одной стороны ленты из сплава Нимоник 75, нагреваемой электрич. током, применялись термостолбики. Высокая и низкая т-ры фиксировались соответственно при помощи оптич. пирометра и термопары. Измерения проводились в интервале т-р 300—800° на сплавах, содержащих (в %): Ni 80, Cr 20, и аустенитных сталях — Ni 8, Cr 18 и Ni 20, Cr 25. Наименьшая ТС отвечала полированной поверхности, после окисления которой ТС возрастала. С повышением т-ры ТС металлов возрастала, а огнеупорных материалов—понижалась. Хорошие результаты по сцеплению П с металлом были получены при добавлении к огнеупорным материалам эмали. ТС в заметной степени зависела от размера частиц П. В большинстве случаев оказалось целесообразным наносить огнеупорные П поверх эмали. При испытаниях на прочность сцепления, проводившихся в условиях вибрации и быстрого изменения т-р, отставания П толщиной менее $\approx 180\,\mu$ не наблюдалось. Для предотвращения отслаивания более толстых П был разработан способ нанесения П путем напыления. Для защиты П от действия восстановительной атмосферы между основным металлом и П следует нанести беспористое П А 417, обладающее высокими адгезионными свойствами. Е. З.

23158. О расширении гипса. Леман, Крёйтер (Über die Quellung von Gips. Lehmann Hans, Kreuter Wolfgang), Tonindustrie-Ztg, 1953, **77**, № 17/18, 298—301 (нем.)

Описаны прибор для измерения расширения гипса и методика проведения опытов. Расширение колеблется в пределах 0,17—5% в зависимости от вида гипса. Оно достигает максимума за 20—50 мин. Поверхность, покрытая водой, показывает почти в 2 раза бóльшее расширение. Добавка 0,25—1% K_2SO_4 вызывает уменьшение расширения и ускорение схватывания. Одновременным введением буры, лимоннокислого Na и K_2SO_4 можно уменьшить расширение при удовлетворительных сроках схватывания. О. М.-П.

23159. Изучение гипса в Японии. Круйс, Шпет (Aus der Gipsforschung in Japan. Kruis August, Späth Hans), Tonindustrie-Ztg, 1953, **77**, № 17/18, 301—305; № 19/20, 323—330 (нем.)

Обзор научных работ по гипсу. Гипсовый камень, добываемый в Японии — низкого качества (SO_3 30—39%). Крупнейшим потребителем гипса является цементная пром-сть, на втором месте керамика. Возросшая роль гипсовых вяжущих обусловила открытие Ин-та гипса и выпуск спец. журнала. В связи с недостатком качеств. сырья значительное число работ посвящено синтезу гипса путем смешения H_2SO_4 с известковым молоком, порошковидной гидроокисью (сильное взаимодействие, сопровождающееся испарением избыточной воды) или молотым известняком. В ряде работ, опубликованных в журнале Японской керамич. ассоциации за 1949 г. и реферируемых в первом разделе статьи, исследуются условия р-ции синтеза гипса из перечисленных реагентов. Известковое молоко реагирует с технич. H_2SO_4 лучше всего при 80°. При добавке 66—76 *мл* воды на 100 *г* изготовленного этим путем и нагретого 60—80 мин. при 180° молотого вяжущего, конец схватывания > 20 мин. и прочность на изгиб через 3 часа после затворения 10—13 *кг/см*^{2}. Вид кристаллов гипса зависит от т-ры синтеза. При более повышенной т-ре получаются таблитчатые кристаллики, имеющие по сравнению с игольчатыми больший насыпной вес, а после затвердевания— бóльшие прочности. Наилучшие результаты известково-сернокислотный способ дает при конц-ии H_2SO_4 59—62 вес. %, 2,5% избытке к-ты и т-ре р-ции $\sim 90°$, т. е. начальной т-ре к-ты 60—70°. «Вызревание» синтетич. гипса следует производить при 90°. При обезвоживании гипса конц. H_2SO_4 получается ряд промежуточных продуктов и среди них кислые сульфаты $CaSO_4 \cdot H_2SO_4$. Второй раздел статьи рассматривает вопросы регенерации гипсовых отходов. Предлагается обрабатывать тонкомолотые отходы разб. H_2SO_4 до пастообразного состояния и затем 3 ч. в автоклаве при 130—155°. Продукт промывается до нейтр. р-ции, сушится и перерабатывается обычным путем в полугидрат. Производится обработка порошкообразных отходов водой в автоклавах при 135—155° и давл. 3—5 *атм*. Существуют методы, предлагающие обжиг отходов до растворимого ангидрита и обработку последнего кипящей водой или кипящей разб. H_2SO_4. Ряд работ посвящен попытке улучшения качества регенерируемого гипса приданием ему желательной кристаллич. формы. Изучается перекристаллизация путем автоклавной обработки, введением гипсовых отходов в кипящую 5%-ную H_2SO_4 или сульфат Al различной конц-ии и т-ры. О. М.-П.

23160. Определение кристаллизационной воды в гипсе при вакууме. Кемпфе (Die Bestimmung des Kristallwassers von Gips im Vakuum. Kaempfe F.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 8, 273—274 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается, что применяемый метод определения кол-ва кристаллизационной воды (КВ) в гипсе путем выпаривания ее в электропечах при т-ре 350° недостаточно надежен и может быть применен только для гипса-сырца. При работе с обожженным гипсом для определения КВ образцы приходится подогревать в течение 4 час. до 350°, что чрезвычайно затрудняет заводской контроль. Предлагается в связи с этим метод удаления КВ в вакууме при т-ре 320° с помощью пропускаемой через капиллярную трубку струи воздуха. Указанный метод позволяет определить кол-во КВ уже через 5—15 мин. Приводится описание применяемой при этом методе аппаратуры. Е. Ш.

23161. Определение влияния растворов солей на скорость гашения молотой извести-кипелки. Константинов В. В., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлург. и стр-ва, 1955, № 5, 163—168 (резюме казах.)

На скорости гашения извести изучалось влияние р-ров следующих солей: $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $FeSO_4$, Na_2CO_3, K_2CO_3. Также определялось влияние р-ра NaOH. Конц-ия р-ров, принятых для затворения извести, соответствовала 0,1; 0,5; 1 и 3%. Опыты показали, что процессы взаимодействия извести-кипелки с водой можно регулировать посредством применения р-ров солей соляной, серной и угольной к-т. Применяя р-ры соляной к-ты в небольших конц-иях (1—3%), можно до двух раз увеличить скорость взаимодействия извести-кипелки с водой. Применение р-ров солей серной или угольной к-т (конц-ией 0,1—3%) позволяет до 10 раз уменьшить скорость гашения извести-кипелки. А. З.

23162. Реакции в твердом состоянии при нагреве смеси из слюды и извести. Штегмюллер, Ней (Reaktionen im festen Zustand beim Erhitzen von Glimmer-Kalk-Gesmischen. Ein Beitrag zur Erforschung der Vorgänge beim Ziegelbrennen. Stegmüller L., Ney P.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 2, 27—36 (нем.)

Слюда (мусковит) и CaO встречаются совместно во многих кирпичных глинах и цементном сырье. Авторы подвергают исследованию р-ции, протекающие в твердом состоянии при нагреве смеси обоих материалов в зависимости от их соотношения, дисперсности, т-ры и времени обжига. CaO входит в р-цию со слюдой при т-ре 700°, причем кол-во прореагированной CaO растет с повышением т-ры. Рентгенографически установлены следующие продукты р-ции: воластонит, β-двухкальциевый силикат, однокальциевый алюминат, трехкальциевый алюминат, геленит, анортит, лейцит, кальзилит, калиофилит. Начиная с 900° и выше возможно образование соединений с большим содержанием K ($KAlO_2$ и K_2CaSiO_4). Д. Ш.

23163. Зависимость технических свойств мрамора от его структуры. Паулич (Zusammenhang zwischen technischen Eigenschaften und Gefüge eines Marmors. Paulitsch P.), Radex Rundschau, 1954, № 6, 206—213 (нем.; рез. англ., франц.)

На образцах полосатого мрамора изучалось сопротивление сжатию в зависимости от анизотропии термич. электропроводности. Полученные данные сравнивались с соответствующими данными для отдельных монокристаллов. Ориентация составных частей полосатого мрамора измерялась с помощью универсального столика Федорова. Зерна кальцита образуют структуру квазимонокристаллов, отдельные включения кварца характеризуются гетерогенной упорядоченностью. Это справедливо и для кварца в структуре кальцита, только для последнего появляется вторичный максимум. Большинство листочков слюды лежит в плоскости слоя, но некоторые отклоняются от этого положения. Сопротивление сжатию может сравниваться с известными анизотропно меняющимися показателями прочности других горных пород. Г. М.

23164. Огневая усадка известняка с высоким содержанием кальция. Мёррей, Фишер, Ролник (Shrimkage of high-calcium limestones during bur-

ning. Murray James A., Fischer Herman C., Rolnick Leonard S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 7, 323—328 (англ.)

Исследовались усадочные характеристики 43 промышленных проб известняка с высоким содержанием CaO (50,82—55,75%), обожженных до 955°, 1221, 1771 и 1344° (т. е. выше т-ры диссоциации). Приводятся геологич. характеристики каждого из исследованных образцов, основные данные микроанализа, результаты хим. и спектрографич. анализов. Огневая усадка определялась по ф-ле $S = 100\,[(100/D_S) - (100 - L)/D_L]/(100/D_S)$, где S — усадка (%), D_S — об. плотность породы, D_L — об. плотность негашеной извести, L — потери при прокаливании породы. В результате сопоставления данных по усадке с данными анализов не было найдено каких-либо закономерностей. Г. М.

23165. Измерение температуры обжига извести в шахтных печах. Табунщиков Н. П., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1954, **7**, 35—43

Изучался метод определения т-ры обжига извести в шахтных печах. В основу исследования было положено, что при нагревании CaO рекристаллизируется, причем реакционная способность ее падает с ростом т-ры обжига. Электронно-микроскопич. и рентгеновские исследования позволили установить линейную зависимость между т-рой обжига и микроструктурой CaO, определяющих ее относительную активность, под которой понимают продолжительность времени достижения максим. т-ры при гидратации CaO. В целях установления однозначной зависимости между т-рой обжига и относительной активностью изучалось влияние на последнюю времени обжига, т-ры воды в начале гашения и содержания в извести примесей гипса. А. М.

23166. О взаимодействии извести и продуктов гидратации портландцемента с волокном минеральной ваты. Будников П. П., Горяйнов К. Э., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 817—821

В результате воздействия воды на волокна минер. ваты получаются гидратные образования, идентичные с образованиями гидратированного цементного клинкера, аналогичного с ватой хим. состава. Волокна из глиноземисто-известковой ваты при нахождении в среде продуктов гидролиза и гидратации портландцемента разрушаются с образованием сферолитов. Волокна минер. ваты, аналогичные по хим. составу портландцементному клинкеру, при хранении их в воде в течение месяца не разрушились, на поверхности их образовались лишь тончайшие пленки продуктов гидратации. В. З.

23167. Исследование процесса автоклавного твердения известково-кремнеземистых материалов. Кржеминский С. А., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 117—158

Исследована зависимость прочности известково-кремнеземистых материалов (ИКМ) от давления пара и времени выдерживания в автоклаве при определенном постоянном давлении. Установлено, что с увеличением длительности автоклавной обработки прочность этих материалов непрерывно возрастает до достижения определенного максимума. После достижения этого максимума наступает резкое снижение прочности, а затем увеличение ее до 2-го максимума, по достижении которого прочность снова резко снижается, а затем возрастает до следующего максимума и т. д. Кол-во экстремумов на кривых твердения не является постоянным и зависит от т-ры (давления) насыщ. пара, длительности выдерживания при определенном постоянном давлении пара и состава сырьевой смеси. Наибольшее повышение аб. значения 1-го максимума прочности и сокращение времени запаривания достигается при условии одновременного повышения давления пара с 8 до 16 *ати* и введения в состав сырьевой смеси активных тонкодисперсных добавок (30% молотого песка, глины или трепела). Г. К.

23168. Исследование дегидратации при нагревании для определения характера новообразований гидратированных минералов портландцемента. Горяйнов К. Э., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 3, 452—455

Весовому термич. анализу подвергались гидратированные в течение 4—6 месяцев в герметически запаянных ампулах синтезированные минералы портландцементного клинкера (4 *г* на 100 *см*³ дистилл. воды). Стехиометрич. расчетом в гидратированных минералах установлено содержание следующих соединений: в гидратированном C_3S — $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}265H_2O + Ca(OH)_2$; в гидратированном C_2S— $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; в гидратированном C_3A — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}38\ H_2O$; в гидратированном C_4AF — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O + Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 + mH_2O$ (при $n = 6$, $m = 2$). Е. Ш.

23169. Влияние щелочных окислов (Li_2O, Na_2O, K_2O) на процесс минералообразования цементного клинкера. Азелицкая Р. Д., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 10, 1049—1054

Рассматриваются изменения состава жидкой фазы цементного клинкера путем добавок щел. окислов (Li_2O, Na_2O, K_2O) и влияние этих добавок на структуру клинкера. Установлено, что названные добавки (особенно Li_2O) воздействуют на силикатную составляющую часть цементного клинкера, уменьшая усваиваемость извести и содержание C_3S при соответственном повышении кол-ва C_2S. Щел. окислы также снижают т-ру первоначального образования жидкой фазы и вызывают некоторое уплотнение структуры клинкера. Е. Ш.

23170. Важнейшие результаты исследовательских работ по цементу. II. Ломмацш (Wichtigste Ergebnisse der Zementforschung von ihren Anfängen bis zur neueren Zeit. II. Lommatzsch Alexander), Bergakademie, 1955, **7**, № 3, 127—136 (нем.)

Обзор. Рассматриваются работы по строению цементного клинкера и связи между строением клинкера и процессом твердения цемента. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 40764. Е. Ш.

23171. Влияние активности глиежа на сульфатостойкость пуццолановых глиеж-портландцементов. Канцепольский И. С., Галкина Г. В., Докл. АН УзССР, 1955, № 9, 11—15 (рез. узб.)

Установлено, что глиеж повышает солестойкость портландцемента прямо пропорционально введенной добавке. При введении глиежа в цемент до 50% с увеличением в нем содержания растворимого глинозема >3,5% солестойкость понижается, хотя активность растворимого глинозема глиежа возрастает. Отрицательное влияние растворимого глинозема при добавке глиежа до 50% снижается, благодаря активности по поглощению извести. В бухарской воде в цементах с 30%-ной добавкой глиежа большое содержание растворимого глинозема отрицательно на сульфатостойкость не сказывается. В. З.

23172. Глиноземистый цемент в химической промышленности. Асси, Робсон (High-alumina cement for the chemical industry. Hussey A. V., Robson T. D.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 6, 54, 56, 58 (англ.)

Повышенная хим. стойкость глиноземистого цемента, обусловленная отсутствием в нем свободной извести, и быстрота твердения позволяет применять его в хим. пром-сти для ряда целей: полов, фундаментов, бассейнов, стоков, строительства на площадках, загрязненных хим. отходами, угольных бункеров и рамп, футеровки

пылеулавливающих устройств, газопромывательных установок, дымоходов, трубопроводов, желобов, соединений для труб, кирпичной кладки в технич. сооружениях, бетонирования при низких т-рах. Е. С.

23173. Гидротехнические цементы на опоках Поволжья. **Кузнецов А. П.**, Изв. Куйбышевск. инж.-мелиор. ин-та, 1955, **11**, 185—202

Приведены результаты исследований опок из 12 месторождений на территории Саратовской области. Опыты показали, что добавка к опоковому цементу соляной к-ты в кол-ве 1—3% ускоряет схватывание р-ра и увеличивает темпы нарастания прочности. Отмечено повышение устойчивости бетона на опоковых цементах при знакопеременных напряжениях. П. В.

23174. Шлаковые цементы мокрого помола. **Лукьянов И. А., Тринкер Б. Д.** Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 5—20

Шлаковые цементы мокрого помола (ШЦ) представляют собой гидравлич. вяжущие, получаемые тонким помолом шлаков в присутствии воды с одновременным или последующим введением добавок, регулирующих свойства ШЦ (5—15% извести, 8—30% портландцемента). ШЦ допускается применять для армированных изделий при наличии в их составе не менее 20% портландцемента. Марки ШЦ от 25 до 300. На основе ШЦ возможно получение бетонов марок до 250 и строительных р-ров марки 100. Хим. состав доменных гранулированных шлаков не является надежным показателем для суждения о пригодности их для изготовления ШЦ. Допускается взамен части гранулированного шлака применять отвальные кусковые доменные шлаки или доменную муку. Оптимальное кол-во воды при помоле составляет 45 вес. % цемента; при этом расплыв массы ШЦ, измеренный трубчатым вискозиметром (по ГОСТ 125-41), составляет 141—152 *мм*. Такая масса хорошо вытекает из мельницы и транспортируется по трубам. Е. Ш.

23175. Исследование пластифицирующих добавок. **У Пэн-мин, Шэнь Дань-шэнь** (塑化劑的試驗研究. 吳鵬鳴, 沈旦申), 土木工程學報, Туму гунчэн сюэбао, 1955, **2**, № 3, 241—258 (кит.; рез. англ.)

Следуя опытам, проведенным в СССР, исследовательская лаборатория Шанхайского городского инженерного бюро провела успешно опыты по приготовлению и применению термополимера (Т) как пластифицирующей добавки. Описан способ приготовления Т и его основные свойства. Введение в бетон этой добавки в кол-ве 0,1—0,2% от веса сухого цемента заметно повышает удобообрабатываемость смеси и структуру растворных и бетонных смесей. Эта добавка повышает водонепроницаемость и долговечность затвердевшего р-ра и бетона. Т замедляет схватывание цемента и снижает начальную прочность р-ра и бетона. В более поздние сроки прочность р-ра и бетона с добавкой Т выше, чем прочность тех же материалов без добавки. Введение добавки $CaCl_2$ в кол-ве 0,5—1% от веса цемента ускоряет твердение в ранние сроки. Дозировка добавки Т зависит от свойств цемента и должна определяться в каждом конкретном случае с учетом свойств цемента и заполнителей. П. З.

23176. Пылевыделение при работе вращающихся печей, снабженных сушильными кальцинаторами. **Вебер** (Staubanfall bei Drehöfen mit Trockenkalzinatoren. **Weber P.**), Zement-Kalk-Gips, 1955, 8, № 8, 261—268 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что кол-во пылевыделения при работе вращающихся печей зависит от следующих факторов: способа произ-ва клинкера, скорости проходящих через печь газов, наличия встроенных в печь керамич. ячеек, повышающих скорость прохождения газов, способа отвода пыли и колебаний в режиме печи. Так напр., при слишком низких т-рах получается слабообожженный клинкер, что вызывает более интенсивное пылеобразование. При наличии кальцинаторов выпадение пыли в области над кальцинатором составило 27,5 вес.% (при отсутствии встроенных керамич. ячеек), а при наличии встроенных ячеек 67,6 вес.% клинкера. Е. Ш.

23177. Сравнение экономичности применяемых в цементной промышленности способов производства. **Фойгтлендер** (Eine Gegenüberstellung der Wirtschaftlichkeit der beiden Aufbereitungsverfahren in der Zementindustrie. **Voigtländer Otto**), Silikattehnik, 1955, **6**, № 6, 255—260 (нем.; рез. англ., русс.)

23178. Производство портландцемента и сернистого газа из гипса. **Зильберман К. Н., Подъячева И. Б.**, Тр. Гос. Всес. ин-та по проектир. и н.-и. работам в цемент. пром-сти, 1955, № 18, 34—87

Обзор. Комплексный метод использования сульфата Ca для одновременного получения портландцемента и сернистого газа. Дается характеристика сырьевых материалов, а также сопоставляются мокрый и сухой способы произ-ва. Если при первом способе имеет место более простое и надежное приготовление сырьевой смеси, то сухой способ более экономичен по расходу электроэнергии для размола сырья и тепла для сушки и дегидратации материалов. Выбор того или иного способа произ-ва зависит от совокупности конкретных технологич. и технико-экономич. показателей. На основании проведенной эксперим. работы составлены технологич. нормативы на произ-во портландцемента из гипса. Е. Ш.

23179. Процессы твердения цементов при обработке паром высокого давления. **Боженов П. И., Суворова Г. Ф.**, Цемент, 1955, № 5, 4—8

При использовании высокоалитовых и алюминатных портландцементов наибольшая прочность образцов из цементного теста нормальной густоты наблюдается при 8-часовой обработке при 8 *ати*, а белитовых цементов при 15 *ати*. В первом случае прочность образцов значительно меньше прочности образцов, твердевших 28 суток на воздухе, а во втором — больше. После обработки при давл. 8—25 *ати* прочность при последующем выдерживании увеличивается, а при давл. 50 *ати* — не изменяется. Прочность растворных образцов состава 1 : 3 после обработки при 25 *ати* в 1,5—2 раза больше прочности образцов, твердевших на воздухе в течение 3 месяцев, а в ряде случаев—6 месяцев. При давл. > 25 *ати* наблюдается понижение прочности. Содержание свободного $Ca(OH)_2$ в продуктах твердения портландцемента при автоклавной обработке значительно меньше, чем при твердении на воздухе при одновременном появлении кристаллич. новообразований. Метод автоклавной обработки позволяет использовать белитовые портландцементы. Е. Ш.

23180. О повышении экономичности цементных заводов. **Беднарж** (Několik provozních poznatků ke zvýšení hospodárnosti v cementárnách. **Bednař F.**), Stavivo, 1955, **33**, № 8, 284—286 (чеш.)

Для экономии топлива во вращающихся печах рекомендуется в зонах подогрева, сушки и кальцинирования укладывать рифленую футеровку с расположенными в шахматном порядке выступами. Приводится обзор предложений, связанных с реконструкцией печей и с использованием отходящего тепла. Е. С.

23181. Эррозия бетона от вод с низким pH. **Холстед** (An investigation of the erosive effect on concrete of soft water of low pH value. **Halstead P. E.**), Mag. Concrete Res., 1954, **6**, № 17, 93—98 (англ.) См. РЖХим, 1956, 11725.

23182. Повышение эффективности работы вращающихся печей. **Бауэр** (How to control heat for cal-

ciners. Bauer Wolf G.), Chem. Engns, 1954, **61**, № 5, 193—200 (англ.)

Описаны общие вопросы повышения эффективности работы вращающихся печей для обжига различных материалов. Подробно рассмотрены способы повышения к. п. д. топочной части и влияние на длину, форму и т-ру факела различных факторов: вид топлива, скорость подачи топлива и воздуха в топку, т-ра воздушного дутья, состав дутьевой смеси, взаимное расположение и кол-во форсунок. К. К.

23183. **Выбор, сушка и уход за цементами, используемыми для специальных работ. Фокнер** (The selection, drying and curing of technical cements. Falconer Donald P.), Industr. Heat., 1955, **22**, № 1, 147—148, 150 (англ.)

23184. **Измерение высоких температур во вращающихся печах. Пасмор** (Measuring hign temperatures in retary kilns. Passmore L. W.), Rock Prod., 1955, **58**, № 6, 128, 150 (англ.)

Для измерения высоких т-р наиболее широко используются термопары: до 1100° — хромель-алюмелевые, ниже 900° — никелевые или хромовые, до 1700° — платино-платинородиевые, для исключительно высоких т-р — иридиево-иридиевородиевые. Для измерения т-р выше 3000° используются оптич. пирометры. Кратко разбираются общие вопросы тепловой радиации, монтажа и работы основных приборов для измерения т-ры. Г. М.

23185. **Пуск первого завода сульфатостойкого цемента в ФНРЮ. Франьетич** (Izgradnja prve tvornice supersulfatnog cementa u FNRJ. Franjetić Krešimir), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 8, 149—150 (хорв.)

Завод в Стара Градишка получает на основе доменного шлака цемент марки до 450, стойкий к действию агрессивных вод, пригодный для получения блоков с прочностью на сжатие 100 *кг/см*². Е. С.

23186. **Оценка исследований цемента, произведенных научно-исследовательским строительным институтом в 1953 г.** (Az ÉTI 1953. évben végzett cementvizsgálatainak kiértékelése), Építöanyag, 1954, **6**, № 9, 307—312 (венг.)

23187. **Производственное испытание качества клинкера. Шнейдарек** (Prevádzková skúška akosti slinku. Šnejdárek J.), Stavivo, 1955, **33**, № 7, 235—236 (словац.)

23188. **Процессы помола в производстве цемента. Паломар-Льовет, Лопес-Песинья** (Las operaciones de molienda en la fabricación del cemento. Palomar Llovet Patricio, López Peciña Darío), Cemento — hormigon, 1954, № **20**, 245, 324—327, № 246, 366—370 (исп.)

Приводится математич. обоснование работы шаровых цементных мельниц. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 32262. Е. С.

23189. **Зависимость производительности трубной мельницы от степени ее наполнения. Якоб** (Abhängigkeit der Mahlleistungen vom Füllungsgrad der Rohrmühlen. Jacob Karl), Silikattechnik, 1955, **6**, № 6, 260—261 (нем.; рез. англ., русс.)

Дан графич. метод расчета оптимальной производительности трубных мельниц в зависимости от степени их наполнения. На основании теоретич. познаний и практич. опыта автор устанавливает оптимальную степень наполнения для трубных мельниц. Д. Ш.

23190. **Опыт производства плавленого глиноземистого цемента. II. Бедерлунгер** (Praktische Erfahrungen bei der Herstellung von Tonerde — Schmelzzement, II. Bederlunger H.), Radex Rundschau, 1955, № 2, 394—400 (нем., исп.; рез. англ., франц.)

Рассматривается технология прои-зва плавленого глиноземистого цемента, в частности, при использовании аргентинского сырья. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 55813. Е. Ш.

23191. **Трубы из битумного бетона. Добрый** (Trouby z živičného betonu. Dobrý M.), Stavivo, 1955, **33**, № 1, 11—14 (чеш.; рез. русс., нем.)

Согласно своим физ.-мех. свойствам битумный бетон целесообразно использовать для произ-ва канализационных труб. Д. Ш.

23192. **Исследование усадки пенобетона. Сенуйе** (Etude sur le retrait du béton cellulaire. Senouillet R.), Rev. matèr. constr. et trav. publics, 1955, № 471, 353—360 (франц.)

Рассмотрены технич. нормативы различных стран, касающиеся вопроса усадки пенобетона. Предыдущее сообщение См. РЖХим, 1955, 43642. И. С.

23193. **Влияние поверхностноактивных добавок на сцепление бетона с горизонтальной арматурой. Белых И. Н.**, Сообщ. Н.-и. ин-та мостов при ЛИИЖТ, 1955, № 22, 15

См. РЖХим, 1955, 21889.

23194. **О реакциях между щелочами и заполнителями. Часть II. Гипотезы об опасных и неопасных реакциях в бетоне между щелочами и кремнеземом. Пауэрс, Стейнор** (An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part 2. A hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica in concrete. Powers T. C., Steinour H. H.), J. Amer. Concrete Inst., 1955, **26**, № 8, 785—812 (англ.)

Авторы выдвигают гипотезу по вопросу о р-циях между кремнеземом, $Ca(OH)_2$ и щелочами в бетоне. Р-ция протекает опасно или безопасно, в смысле деформаций расширения бетона, в зависимости от относительных кол-в $Ca(OH)_2$ и щелочей на наружной части реагирующих слоев частиц опала. Опубликованные эксперим. работы по вопросу о р-циях между щелочами и заполнителями анализируются в соответствии с выдвинутой гипотезой. Дополнительно проанализированы результаты исследования Калоусеком системы известь—щелочь — кремнезем — вода. В выводах указаны пределы безопасного содержания шелочей в бетоне, при которых не возникают опасения о неблагоприятном ходе р-ций между щелочами и заполнителем. Часть I см. РЖХим, 1956, 13674 П. З.

23195. **О стойкости бетона, содержащего в заполнителе карбонатный гравий. Евко А. В., Кузьмищев П. Ф., Михалевич П. А.**, Гидротехн. стр-во, 1955, № 3, 27—29

Исследовалось состояние бетона в массиве крупного гидротехнич. сооружения, находящегося в эксплуатации > 13 лет. Бетон, изготовленный на заполнителе, включающем до 35% карбонатного гравия, имеет хорошие качества. По своим показателям карбонатный гравий в массивном бетоне существенно не отличается от исходного карьерного. В переменных влажностных условиях наиболее стойким оказался гравий из плотных известняков, менее стойким — гравий из доломита. В жестких условиях службы стойкость бетонных элементов на карбонатном гравии может быть повышена посредством увеличения защитного слоя р-ра до 1—2 *см*. Н. К.

23196. **Влияние минералогического состава портландцемента на ползучесть бетона при сжатии. Шейкин А. Е., Баскаков Н. С.**, Строит. пром-сть, 1955, № 9, 39—40

Изменение деформаций ползучести бетона, проводившееся при помощи переносного деформометра в течение 660 суток, показали, что самой высокой ползучестью обладает бетон на белитовом цементе и самой низкой — на алитовом. Полученные данные подтверждают пред-

положение, что ползучесть бетона увеличивается с увеличением отношения массы гелевой составляющей цементного камня (пропорциональной содержанию C_2S и C_4AF в цементах) к массе кристаллич. сростка (пропорциональной содержанию C_3S и C_3A). Влияние минералогич. состава цемента на ползучесть бетона сказывается только в течение первых 7 месяцев действия нагрузки; после указанного периода рост деформации замедляется и постепенно затухает. П. В.

23197. Усадка, сцепление с бетоном и прочность растворов с добавкой «силикона». Мушинский, Флёрек (Skurcz, przyczepność i wytrzymałość zapraw z domieszka «silikonu». Muszyński Władysław, Florek Andrzej), Mater. budowl., 1955, **10**, № 7, 191—194 (польск.)

Работа имела целью выяснить и уточнить некоторые характерные особенности наиболее часто применяемой в Польше добавки силикона, служащей в основном для повышения водонепроницаемости р-ров и бетонов. Проведенные исследования показали, что добавка силикона увеличивает усадку р-ра и его сцепление с затвердевшим бетоном. Добавка 2% $CaCl_2$ совместно с 10% силикона (по отношению к весу цемента) не сказывается отрицательно на прочности р-ров. Предел прочности при сжатии образцов из р-ра, содержащих указанные добавки в возрасте 1 суток, был на 59%, а в возрасте 28 суток на 6—10% выше прочности образцов без добавок. С. К.

23198. О роли растворимых сернокислых включений в шлакобетоне. Рост (Über die zulässigen Schwefelgehalte in Schlackenbeton. Rost F.), Betonstein-Ztg, 1955, **21**, № 5, 209—212 (нем.; рез. англ., франц.)

В зданиях из шлакобетона, который был изготовлен из котельного шлака, после 2—3 лет эксплуатации, были обнаружены глубокие повреждения. Источником этих дефектов оказались растворимые сернокислые соли Ca и Mg, содержащиеся в котельных шлаках. Особо вредное воздействие эти соли оказывают на шлакобетон в первые сроки твердения. Нормы ДIN 18 151 и 18 152 допускают содержание общего кол-ва SO_3 в шлаке не более 1,5%. С. Г.

23199. Влияние сжатого воздуха на прочность и плотность затвердевшего бетона. Жепецкий (Wpływ sprężonego powietrza, na wytrzymałość i szczelność betonu stwardniałego. Rzepecki Ryszard), Przegl. budowl., 1955, **27**, № 7, 261—262 (польск.)

Выдерживание бетона в сжатом воздухе под давлением 2 *атм* повышает его плотность вследствие уменьшения объема воздушных пор в свежем бетоне. Е. С.

23200. Повышение долговечности бетона путем обработки его поверхности. Москвин В. М., Якуб И. А. Исследования. Бетоны и вяжущие, М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 127—134

Приведены характеристики поверхностной противокоррозионной защиты бетона с применением битума, пеков, фенолформальдегидных смол, флюатов и кремнефтористоводородной к-ты, а также ряда гидрофобных в-в. Результаты испытаний на морозостойкость показали положительное влияние гидрофобизации, что объяснено уменьшением капиллярного продвижения влаги. Согласно пятибалльной оценке состояния образцов после 15 циклов замораживания (—18°) и оттаивания (+17°), балл 5 получили образцы, обработанные битумом и горячим р-ром хозяйственного мыла, балл 4 — обработанные р-ром мылонафта с $AlCl_3$, балл 2 — необработанные образцы, разрушившиеся по всему погруженному объему. Приведены данные о стоимости различных способов поверхностной защиты. П. В.

23201. Пенообразователи для пенобетона. Пфаннер (Schaummittel für Schaumbeton. Pfanner Johannes), Silikattechnik, 1955, **6**, № 9, 396—398 (нем.)

Вспучивание цементного теста (набухание зерен цемента) зависит от кол-ва воды и присутствия различных пенообразователей. Установлено, что алкилсульфонаты, алкилнафталинсульфонаты и продукты конденсации жирных к-т полностью задерживают набухание цементных зерен в воде. Алкилсульфаты и соли алкилпиридиума не влияют на степень набухания зерен цемента. Этиленовые гликоли, полиэтиленовые гликоли и эфиры полиэтиленовых гликолей способствуют набуханию, в то время как мыла, вследствие образования кальциевых мыл, очевидно, приводят лишь к кажущемуся набуханию зерен цемента в воде. Различные пены способны удерживать неодинаковые кол-ва цемента. Щел. мыла смоляных к-т, к-ты таллового масла и нафтеновой к-ты дают больший объем более стойкой и более дисперсной пены, чем мыла жирных к-т, причем пена мыл нафтеновых к-т удерживает исключительно большие кол-ва цемента. Ca- Mg- и Al-мыла, не образующие пены в чистых водн. р-рах, дают стабильную пену в присутствии цемента. Алкилсульфонаты продукты конденсации жирных к-т, алкилнафталинсульфонаты дают большие объемы пены, не стойкой в присутствии цемента. Сапонин дает стойкую пену, однако не способную удерживать цемент. Наиболее целесообразно применение шлако-портландцемента, на основе которого может быть получен пенобетон без усадочных трещин. В качестве добавок применяются: стабилизаторы — р-ры крахмала, гликолята целлюлозы, белка, а также поливинилалкоголь и жидкое стекло. Оптимальное соотношение цемента и заполнителя 1 : 1. Расход пенообразователей до 1 вес. % цемента. Наименьшие сроки смешения смеси (20—30 мин.) достигаются при применении быстроходных мешалок. При использовании рекомендуемых пенообразователей можно получить безавтоклавный (холодный) пенобетон прочностью при изгибе в 28-суточном возрасте 12,4 — 31,1 *кг/см*^{2} и при сжатии 51,6—104 *кг/см*^{2}, при об. весе 590—1 000 *кг/м*^{3}. Указывается, что за рубежом сокращается выпуск автоклавного пенобетона, являющегося неэкономичным по размеру капиталовложений, расходу тепла и электроэнергии. Е. Ш.

23202. Использование мелких песков пустынной зоны Средней Азии в растворах и бетонах. Гражданкина Н. С., Ступаков Г. И., Бюл. строит. техники, 1955, № 9, 10-11

Рекомендованы подтвержденные лабор. испытаниями способы повышения качества бетонов на мелкозернистых песках: введение укрупнителей в виде крупнозернистого песка, применение вибрации, введение добавок поверхностноактивных в-в. Указано на возможность снижения расхода цемента в случае применения щебня с повышенной пористостью, так как вследствие отсасывания им воды из бетонной смеси значительно повышается прочность бетона. П. В.

23203. Классификация легких бетонов. Голендзиновский (Systematyka lekkich betonów. Goledzinowski Zygmunt), Inz-ia i budown., 1955, **12**, № 8, 263—266 (польск.)

Исходя из физ.-хим. свойств и способов получения предлагается следующая классификация легких бетонов (с об. в. $\leqslant$1,6 *кг/дцм*^{3}): 1) легкие бетоны обычные: а) многофракционного зернового состава с легким природным или искусств. щебнем, б) однофракционного зернового состава с обыкновенным или легким щебнем, в котором или отсутствуют мелкие зерна, или применена только одна фракция; 2) пористые бетоны: а) поры получаются с помощью добавки порообразователя — пенобетон, газобетон, пеносиликат, газосиликат, пеногипс, б) поры получаются без спец. добавки — микро-

порит; 3) легкие бетоны с органич. заполнителями, напр. опилкобетон. Е. С.

23204. Бетон и железобетон на кирпичном щебне. **Кушкин Л. Ф.,** Бюл. строит. техники, 1955, № 9, 8—9

Указывается на полноценность кирпичного щебня как заполнителя бетона, поскольку прочность крупного заполнителя не влияет на конечную прочность бетона. Обращается внимание на такие положительные качества бетона на кирпичном щебне, как хорошая работа на растяжение, незначительная усадка, относительно малая теплопроводность, небольшой коэфф. температурного расширения, морозостойкость и практич. водонепроницаемость. Подчеркивается, что значительное водопоглощение кирпичным щебнем является ценным свойством его как заполнителя в бетоне. Приводятся рекомендации мероприятий по приготовлению бетонов на кирпичном щебне и данные о его применении в различных конструктивных элементах зданий. П. В.

23205. Строительные растворы на вяжущих мокрого помола. **Иванова В. П., Лукьянов И. А.** Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 21—34

Описаны испытания строительных р-ров на вяжущих, полученных путем тонкого измельчения в шаровых мельницах с добавлением воды и активизаторов. Прочность кладки на р-рах из вяжущих мокрого помола выше прочности кладки на цементно-известковых р-рах в среднем на 30%, что объясняется высокой пластичностью при одновременной высокой плотности растворных смесей. Пробное применение р-ров на вяжущих мокрого помола для штукатурных работ было произведено при оштукатуривании наружных и внутренних стен по кирпичу и дереву. Р-ры составов от 1 : 3 до 1 : 5 показали высокую подвижность и удобоукладываемость, хорошее сцепление с основанием, быстрое высыхание и затвердевание, а также достаточную прочность с образованием гладкой поверхности. П. В.

23206 К. Металлокерамика тория. **Меерсон Г. А.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 14 стр., илл., б. ц.

23207 К. Кислото- и щелочеупорные цементы и бетоны. **Гайдек** (Cementy i betony kwaso- i ługqodporne. Gajdek Stanisław, Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 112 s., 4 nlb., il, 7,50 zł.) (польск.)

23208 К. Армированный бетон. **Т. I. Ханган** (Betonul armat. Vol. I. Hangan Mihail D. Bucureşti, Ed. de stat pentru arhitectură si constructii, 1955, 384 p., fig., 2 f. pl., 29 lei) (рум.)

23209 Д. Исследование структуры фарфора для объяснения прилипания к нему угольных частиц. **Бехерер** (Feinstrukturuntersuchungen zur Klärung des Haftens von Kohleschichten am Porzellan. Becherer Gerhard. Math.-naturwiss. F. Halle, 1953, Maschinensohr.) [Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 63 (нем.)]

23210 Д. Исследование стойкости цементного камня и его структуры с применением радиоактивных изотопов. **Федоров А. Е.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

23211 Д. Влияние материала полировальника на его рабочие качества. **Кушукова Р. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т, им. Ленсовета, Л., 1955

23212 Д. Исследование некоторых физико-механических свойств термически обработанных стекол. **Бережной А. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

23213 Д. Строительные растворы повышенной прочности на основе молотой негашеной извести. **Барщевский Ю. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. инж.-строит. ин-т, Киев, 1955

23214 П. Удаление примеси железа из расплавленных силикатов. **Ода, Йоситаке** (Removing iron impurities from fused silicate. Oda Kenichi, Yoshitake Saburo) [Noguchi Research Institute Inc.]. Япон. пат. 822, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 48, № 22, 13496 (англ.)]

Расплавленное стекло (1,5 *кг*) состава (в %): SiO_2 72,1, CaO 10,4, Na_2O 11,5, Al_2O_3 1,53, Fe_2O_3 2,1, MgO 2,8, подвергали электролизу в течение 16 час. при 1400°, напряжении 0,6 *в* и плотности тока 4 *а/дм²* в железном тигле с угольным катодом, покрытым Fe-C-сплавом с содержанием 3% C, и графитовым анодом с целью выделения Fe на катоде. Полученный продукт содержал 0,02% Fe. Б. З.

23215 П. Получение на стекле слоя полупроводника (Couches semi-conductrices sur verre) [Cie Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1034706, 30.07.53 [Verres et réfract., 1954, 8, № 1, 33 (франц.)]

Слой полупроводника получают на свинцовом стекле, содержащем ≥60% PbO, путем восстановления его в нагретом H_2 с последующим частичным окислением в кипящей воде или в нагретом воздухе. Перед обработкой восстановителем свинцовое стекло может подвергаться воздействию слабого р-ра к-ты (напр., 1%-ной HCl при 25—60°). Можно применять в качестве подложки другое стекло (напр., боросиликатное), на которое наносится свинцовое стекло, подвергаемое затем обработке. С. И.

23216 П. Пористое керамическое изоляционное изделие, применимое в технике высоких частот. **Унгевис** (Poröser keramischer Isolierkörper, insbesondere für die Hochfrequenztechnik. Ungewiß Alfred) [Steatit-Magnesia A.-G.]. Пат. ФРГ 880110, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2463 (нем.)]

Практически свободные от щелочей массы тройной системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ (или произведенной из нее двойной системы) так сочетаются друг с другом, что при последующем обжиге сформованные из них изделия приобретают тонкозернистую структуру. При этом должно быть создано препятствие к образованию больших кол-в таких смесей, известных в этой тройной системе, которые при 1300—1435° расплавляются эвтектически. Изделия представляют ничтожно теряющий тепло изоляционный материал, который можно обрабатывать известными в металлообработке инструментами и на имеющихся скоростях. Для изготовления таких изоляционных изделий смешивают (в вес. ч.) напр.: Al_2O_3 60, плавленого SiO_2 10, тестоообразного $Mg(OH)_2$ 10, $Al(OH)_3$ 10, глинистого в-ва 5, и кальциевого бентонита 5. Сформованные из смеси изделия имеют после сухого прессования и обжига при 1380° водопоглощение ~20%, диэлектрич. постоянную 3,3 и диэлектрич. потери $tg\sigma = 15 \cdot 10^{-4}$ ($\lambda = 300$). П. В.

23217 П. Электросопротивления и способ их изготовления из смеси кристаллов окислов трехвалентного и двувалентного железа. **Хайман, Остерхаут, Бол, Ханстра** (Elektriskt motstand bestående av blandkristaller av oxiden av trevärt järn med en komponent av tråvärt järn och förfaringssätt för tillverkning av dettamotstånd. Haayman P. W., Oosterhout G. W. van., Bol A., Haanstra H. B.) [Philip's Gloeilampenfabricken]. Швед. пат. 144231, 23.02.54

Патентуется изготовление сопротивлений из смеси кристаллов окислов 3- и 2-валентного Fe, напр. ильменита, спеканием окислов в пористую массу, плотность

которой составляет 60—85% от плотности окислов. К. Г.

23218 П. Керамическое электросопротивление и способ его получения. Уэйнер (Keramiskt elektriskt motståndselement jämte sätt att framställe detsamma. Wainer E.) [National Lead Co.]. Швед. пат. 146814, 7.09.54

Патентуемое керамич. сопротивление с небольшой или малой величиной электросопротивления отличается тем, что его получают обжигом смеси, которая содержит главным образом TiO_2, не менее одного из окислов Cr, V и Cu или же их титанаты, но не содержит в-в, образующих фарфор. К. Г.

23219 П. Способ производства и применения керамического пьезоэлектрического материала (New piezoelectric material, its manufacture, and its applications) [Cie Gle de Télégraphie sans Fil.]. Франц. пат. 1045790, 1.12.53 [J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 11, 205 (англ.)]

Порошок пьезоэлектрич. керамич. материала тщательно смешивается с твердеющей электроизоляционной связкой, обладающей высокими изоляционными свойствами и низкими диэлектрич. потерями при высокой частоте. После затвердения связки изделие помещается в электростатич. поле. В. З.

23220 П. Керамический изоляционный материал (Keramisk, isolerende materiale) [Steatite and Porcelain Products Ltd]. Дат. пат. 79111, 12.04.55

Керамический изоляционный материал, представляющий собой тройную систему TiO_2—MgO—ZrO_2, отличается тем, что: 1) содержание в нем ZrO_2 составляет 0,25—5,0% от содержания TiO_2, а содержание MgO— от одного *моль-экв* ZrO_2 до 125% от кол-ва TiO_2; 2) TiO_2 в материале находится в несвязанном состоянии, а MgO и ZrO_2 присутствуют в стехиометрич. отношении для цирконата Mg и составляют 0,33—6,6% от TiO_2, считая на цирконат Mg; 3) часть TiO_2 находится в виде соединений с окислами Ca, Sr или Ba, они или соответствующие титанаты составляют $\leqslant 25\%$ материала. Примеры: 1). К смеси (в вес. ч.): TiO_2 97 и $MgZrO_3$—3, добавляют мучной клейстер, формуют и обжигают при 1400°; диэлектрич. проницаемость материала ε= 92, потери на низкой частоте $3 \cdot 10^{-4}$, на ВЧ-токе $<1 \cdot 10^{-4}$. 2). Смесь из (в вес. ч.): TiO_2 48, MgO 49, ZrO_2 2 обжигают при 1400°; материал имеет ε=15 и потери его на низкой частоте $5 \cdot 10^{-4}$. Преимущество материала состоит втом, что он обжигается без флюсов. К. Г.

23221 П. Токопроводящее покрытие из двуокиси олова для огнеупорных материалов (Electroconductive coating on a refractory base and process for the manufacture thereof) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Англ. пат. 693127, 24.06.53 [Abridgs. Specific Invent. group III, **245**—246 (англ.)]

На огнеупорную основу, напр. на натриевокальциевое или боросиликатное стекло, фарфор, слюду, стекловолокно, Fe, Cu, W, наносится токопроводящее покрытие из SnO_2. Для этого основа нагревается до т-ры >215° (но не свыше т-ры плавления основы, т. е. 427—649°) и на нее наносится р-р соединения Sn и такого соединения F, которое способно к ионизации. Толщина пленки должна быть 25—600 *мμ* или более, толстые пленки способны отставать от стеклянных пластин. Из соединений олова наиболее подходящим является 10—70%-ный водн. р-р $SnCl_4$. Из соединений F пригодны HF, NH_4F, фториды щел. металлов и другие. Эти соединения вводятся, в пересчете на F, в кол-ве 0,01—20% по весу от кол-ва $SnCl_4$. Нанесение р-ра может осуществляться распылением. Уд. сопротивление покрытия 0,001—0,005 *ом см*. В. З.

23222 П. Способ получения полупроводника (Framgangsmåte til framstilling av halvledende materiale). [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Норв. пат. 84389, 11.10.54

Обжигают смесь окисла 3-валентного Fe и окисла металла иной валентности (напр., TiO_2, ZrO_2 или SnO_2), который при обжиге переходит в соединение, образующее с Fe_2O_3 смешанные кристаллы. К исходной смеси добавляют изолирующий окисел, образующий с Fe_2O_3 смешанные кристаллы; добавляют также изолирующий керамич. материал, выделяющийся после обжига в виде отдельной фазы. В исходную смесь вводят соединения металлов превращающихся при обжиге в окислы. Пример: 99 мол.% Fe_2O_3 и 1 мол.% TiO_2 размалывают со спиртом в шаровой мельнице, формуют в стержни 40×6,5 *мм* и обжигают при 1200°. в течение 2 час. Сопротивление стержней (в *ом*): при 20° 2100, 50° 870, 120° 212. При добавлении к указанной смеси 5 вес. % бентонита получают стержни с сопротивлением (в *ом*): при 20° 60 000, 50° 15600 и 120° 1400; при замене 15 мол. % Fe_2O_3 на Cr_2O_3 получают стержни сопротивлением: при 20° 20 000, 50° 6660 и 120° 1030. При обжиге образуются смешанные кристаллы Fe_2O_3 и $FeTiO_3$. К. Г.

23223 П. Материалы, поглощающие нейтроны. Фрейман (Materiau absorbant les radiations. d'origine nucléaire, et notamment les radiations neutroniques. Freymann René). [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1060245, 31.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3222 (нем.)].

Абсорбционный материал для ядерного физ. излучения содержит в-ва (особенно смеси с керамич. стройматериалом или искусств. смолами), в которых вода находится в связанном состоянии и в модификации, в которой при норм. т-ре она нежидкая и замерзает значительно ниже 0° (напр., кристаллизационная вода в квасцах с 24 молекулами воды или в сульфатах с 7 молекулами воды, или абсорбированная на активированном угле, бентоните, Al_2O_3, или силикагеле). Для абсорбции нейтронов прибавляется вещество, содержащее соединение B^{10}, для абсорбции γ-излучения пользуются Fe или его соединениями. Г. М.

23224 П. Способ обжига тонких керамических пластин (Edgewise firing of thin ceramic plates) [Erie Resistor Corp.]. Австрал пат. 161493, 10.03.55

Способ произ-ва распространяется на такие тонкие керамич. изоляционные пластины, которые нельзя ставить на ребро, ввиду их неустойчивости, и между которыми нельзя допускать касания, ввиду возможного их взаимного спекания в процессе обжига. Для обжига таких пластин их укладывают в стопки, изолируя каждую пластину по плоскости одну от другой промежуточной обожженной керамич. прокладкой. Стопки устанавливают затем на ребро в капсели, поддерживая по плоскостям и по торцам керамич. брусками и обжигают. В. З.

23225 П. Способ покрытия металлических тел изоляционной массой. Нильш (Verfahren zur Bedeckung von Metallkörpern mit Isolationsmassen. Nielsch Walter) [C. Lorenz. A.-G.). Пат. ФРГ 886786, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5147 (нем.)]

Керамический стержень образуется путем электрофоретич. нанесения окисного слоя, напр. Al_2O_3, MgO, CaO или BeO. Ф. А.

23226 П. Способ, препятствующий появлению налетов на керамические изделия. Делекс (Procédé pour empêcher la formation d'efflorescences à la surface d'articles en terre cuite. Deslex Roger). Швейц. пат. 286038, 2.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6568 (нем.)]

Способ состоит в том, что изделие окунают в водн. р-р, содержащий ионы Cl^-, способный превращать

легко растворимые Ca-сульфаты, вызывающие налеты, в мало растворимые сульфаты и таким образом препятствовать появлению сульфатов на поверхности изделия. Для пропитывания могут быть применены р-ры $CaCl_2$ и HCl. З. М.

23227 П. Керамические изделия с окрашенными в углублениях репродукциями. Бак (Manufacture of ceramic articles with tinted or coloured reproductions in recess. Bach J. M. M.), Англ. пат. 717879, 3.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 1, 66 (англ.)].

Лист желатины или желатинусодержащего материала делают фоточувствительным обработкой водн. р-ром бихромата. Высушенный затем лист прессуют на негатив или диапозитив того изображения, которое хотят воспроизвести и выставляют на солнечный свет на 1—5 час. Затем в течение 1—6 дней при 30° слой желатины напитывают водой и он разбухает до различного объема в зависимости от интенсивности солнечного освещения и образует на поверхности и в углублениях точное изображение образца. После воздушной сушки поверхностные углубления остаются на листе. Затем этот слой желатины погружают в разб. суспензию красящего в-ва и после того, как последнее частично осело на лист, его вынимают. Красящий материал оседает пропорционально глубине впадин. Окрашенный лист используют теперь как форму для получения керамич. изделий с точным изображением образца. С. Т.

23228 П. Метод производства силикатных изоляционных материалов. Шей, Сюй (Method of manufacturing siliceous insulating material. Shea Frederick L., Jr., Hsu Harry L.), [Great Lakes Carbon Corp.]. Пат. США 2698251, 28.12.54

На поверхности частиц тонкомолотого SiO_2 создается слой силиката щел-зем. металла в процессе подкисления суспензии SiO_2 в мешалке при нагревании с 10—100 вес. ч. окиси, гидроокиси, карбоната или бикарбоната щел.-зем. металлов. Для подкисления берут HCl, HNO_3, H_2SO_4 или CH_3COOH или ангидриды этих к-т. Во время подкисления поддерживается pH 3—8. Осадок промывается для удаления избытка к-ты, растворимых солей и смешивается в мешалке со связкой из окислов, гидроокислов, карбонатов или бикарбонатов щел.-зем. металлов. Продукт твердеет при определенных т-ре и давлении. И. З.

23229 П. Способ повышения устойчивости доломитового кирпича на смоляной связке и днищ конвертеров. Незер (Verfahren zur Erhöhung der Haltbarkeit von Teerdolomitsteinen und Konverterböden. Naeser Gerhart) [Mannesmann-Hüttenwerke A.-G.]. Австр. пат. 915675, 26.07.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 9, 342 (нем.)]

Доломитовые кирпичи и днища конвертеров, прессованные (трамбованные) из смесей доломита со смолой, перед дальнейшей обработкой, т. е. перед вставкой в конвертер, должны быть подвергнуты длительному нагреву при 150—350°, предпочтительно при 250—310° в среде, не содержащей O_2. А. П.

23230 П. Способ обжига доломитовых огнеупоров. Бунтенбах (Brennverfahren. Buntenbach Friedrich) [Dolomitwerke G. m. b. H.]. Пат. ГФР 876826, 18 05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 668 (нем.)]

Доломитовый кирпич, прессуемый из намертво обожженного доломита обычного зернового состава без добавок вяжущих, подвергается восстановительному обжигу до появления свободного С. Подача С во время обжига может осуществляться путем науглероживания. Помимо известных в-в для науглероживания, как угольная пыль, пек, каменноугольная смола, может быть также с успехом применена сажа. Указанным методом предотвращается дополнительная усадка кирпича при последующем использовании его. Е. Ш.

23231 П. Магнезитохромитовые огнеупоры. Берч, Томпсон (Megnesite-chrome refractories. Birch Raymond E., Thompson Clyde L.) [Harbison-Walker Refractories Co]. Пат. США 2671732, 9.03.54

Основной огнеупорный материал, содержащий в качестве главного компонента намертво обожженный магнезит. Часть магнезита вводится в шихту в виде порошка с величиной зерна <65 меш; в шихту вводится также не менее 20—40% хромовой руды и 10—35% прокаленного Al_2O_3, часть которого должна полностью проходить через сито 150 меш. Подобный огнеупор характеризуется пределом прочности при разрыве 42,6 $кг/м^2$, измеренным стандартным методом ASTM, и сохраняет механич. прочность после многократных теплосмен. А. П.

23232 П. Метод обезвоживания и ускорения схватывания бетона. Джонсон (Method and apparatus for drying and facilitating the setting of concrete. Johnson J. G. A.). Англ. пат. 705062, 10.03.54

Описывается метод удаления избыточной воды (ИВ) из пластичного бетона. Вода удаляется в закрытую камеру, связанную с бетонируемой конструкцией. Устройство камеры исключает возможность удаления частиц бетона вместе с водой. Воздух вместе с ИВ удаляется из камеры в виде высокодисперсной смеси. Приведены рисунки форм бетонных труб и дырчатых плит и дано описание процесса удаления ИВ с помощью разрежения воздуха в камере. На рисунке показано устройство камер, через которые удаляется ИВ. П. З.

23233 П. Способ получения вяжущего вещества. Глёсс ((Procédé pour l'obtention de liants et produits en résultant. Gloess Marie Pierre Paul). Франц. пат. 1030995, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5381 (нем.)]

Обрабатывают молотые морские водоросли или полученные из них нерастворимые в воде составные части порошком без водн. Na_2CO_3 и затем смесью безводн. $CaSO_4$ и Na_2CO_3. Вместо Na_2CO_3 можно брать K_2CO_3, Na_3PO_4, вместо $CaSO_4$ другие кальциевые или другие основные соли. Вяжущее находит применение в строительстве домов, мостовых вместо цемента. С. Т.

23234 П. Цементно-волокнистое покрытие и метод его приготовления. Эккерт, Беттоли (Coated fibro-cement product and process of making same. Eckert Clarence Roy, Bettoli Phillip Stephen) [The Ruberoid Co.]. Пат. США 2683096, 6.07.54

Цементно-волокнистое покрытие, состоящее в основном из гидравлич. цемента и волокнистого материала. Эта смесь покрывается сверху термич. путем продуктами, состоящими из $Al(OH)_3$, H_3PO_4, H_2O и неорганич. пигмента. З. Л.

См. также: Силикаты 22153. Стекло 24577. Электрокерамика 21833—21835, 22181. Огнеупоры 24607. Вяжущие материалы 24578, 24579

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

23235. Анализ кинетических данных по превращению ортоводорода в параводород. Роджерс (Kinetics analysis of flow catalysis of ortho- to para-hydrogen. Rogers J. D.), Ind. Engng. Chem., 1953, 45, № 7, 1574—1576 (англ.)

Для снижения потерь при хранении ожиженного H_2, обусловленных тепловым эффектом превращения ортоводорода в параводород, рекомендуется осуществлять это превращение предварительно (до ожижения H_2)

путем пропускания газового потока через конвертер, заполненный катализатором и охлаждаемый жидким азотом. Применялся катализатор, содержавший 20—35% Cr_2O_3. Дан метод расчета конвертера, разработанный на основе анализа кинетики этого процесса, поясненный численным примером. Испытания производились на двух конвертерах с объемом 40—46 *см*^{3} при отношениях длины к диаметру соответственно 27 и 21. А. Б.

23236. Получение двуокиси углерода брожением патоки. Кунцш (Carbon dioxide by molasses fermentation. Kuntzsch E.), Chem. and Process Engng, 1954, 35, № 2, 55—56 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 36631.

23237 П. Ректификация газовых смесей, Хафнагел (Rectification of mixed gases. Hufnagel John A.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2648205, 11. 08. 53

Патентуется воздухоразделительная установка, в которой охлаждение и очистка воздуха от загрязняющих примесей (влага, CO_2) производятся в переключающихся теплообменниках, причем благоприятные условия для удаления отложившихся примесей обратными потоками продуктов разделения создаются путем пропускания части охлажд. воздуха в обратном направлении через теплообменник; при этом воздух подогревается и подается на расширение в турбодетандер, а оттуда в ректификационную колонну. На пути воздуха в турбодетандер установлена емкость, заполненная массой в-ва, хорошо проводящего тепло, благодаря чему уменьшаются колебания т-ры на входе в турбодетандер. Ю. П.

23238 П. Способ и установка для разделения газовых смесей. Коллинс (Method and apparatus for the separation of gases. Collins Samuel C.) [Joy Manufacturing Co.]. Пат. США 2667043, 26.01.54

Способ разделения воздуха (В) методом ректификации заключается в пропускании сжатого В через установку, включающую колонну и ряд теплообменников, в которых В охлаждается обратным потоком азота и потоком очищ. и предварительно охлажденного В, движущегося в том же направлении, что и N_2, но по отдельным каналам теплообменников. Оба потока воздуха затем смешиваются в общей камере. Ю. П.

23239 П. Способ и установка для разделения газовых смесей. Коллинс (Apparatus for and method of separating gases. Collins Samuel C.) [Joy Manufacturing Co.]. Пат. США 2667044, 26.01.54

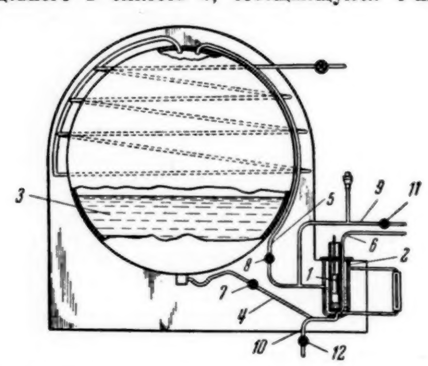
Установка для разделения воздуха методом ректификации, в которой сжатый В охлаждается в 1-м теплообменнике (Т) азотом, идущим из колонны; затем N_2 сжимается отдельным компрессором, охлаждается во 2-м Т расширенным в детандере N_2 и делится на два потока: один из них направляется в детандер, расширяется в нем, совершая работу, и используется для снижения 2-го потока. Сжиженный N_2 поступает в колонну (в карманы конденсатора). Расширенный N_2, обусловивший сжижение части сжатого N_2, выводится через 2-й Т; другая часть расширенного N_2 проходит через 1-й Т. Ю. П.

23240 П. Диффузионный процесс разделения газовых смесей. Гарбо (Gaseous diffusion process. Garbo Paul W.). Пат. США 2637625, 5.05.53

Патентуется разделение газовых смесей методом избирательной диффузии при движении смеси вдоль диффузионной перегородки. Продиффундировавший компонент смеси поглощается частицами псевдоожиженного слоя, находящимися по другую сторону перегородки. С. К.

23241 П. Насосная установка для сжиженного газа. Бонно (Pumping plant for liquified gas. Bonnaud Henri) [L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude] Пат. США 2705873, 12.04.55

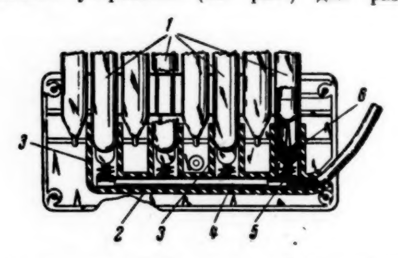
Установка (см. рис.) состоит из поршневого насоса *1*, помещенного в емкость *2*, сообщающуюся с нижней



частью хранилища *3* для сжиженного газа (СГ) трубопроводом *4* и верхней его частью трубопроводом *5*. СГ, непрерывно поступающий из *3* в *2*, откачивается из последней *1* по трубопроводу *6*. По прекращении откачки оставшийся в *2* СГ возвращается в *3* через *4* при открытом вентиле *7* и закрытых остальных вентилях. По удалении СГ из *2* через последнюю циркулирует нагретая жидкость, поступающая по трубопроводу *9* и выходящая по трубопроводу *10* при открытых вентилях *11* и *12* и закрытых вентилях *7* и *8*. Н. К.

23242 П. Озонатор. Парди (Ozone making machine. Pardey William A.). Пат. США 2710835, 14.06.55

Контактное устройство (см. рис.) для разрядных



трубок *1* озонатора представляет собой продолговатый элемент *2* из эластичного изоляционного неокисляющегося материала с рядом трубчатых отростков *3*, в которые вставляется *1*. Элемент *2* снабжен высоковольтным проводом *4* с пружинными контактами *5*, с которыми соприкасаются выводы *6* электродов разрядных трубок *1*. А. Р.

См. также: 23368

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

23243. Установка новых осадителей на водопроводе Стейнес Юго-западной водопроводной компании.—(New sedimentation plant at the Staines waterworks of the South West Suburban Water Company-), Water and Water Engng, 1955, 59, № 710, 147—151 (англ.)

До 1951 г. вода из р. Темзы поступала на скорые фильтры водопроводной станции без предварительного от-

стоя, которые из-за этого приходилось иногда промывать через 2—3 часа, теряя на промывку до 27% воды. После пуска в эксплуатацию вертикальных отстойников (скорость подъема воды 0,96 *м/час*) конц-ия взвеси в воде, идущей на фильтры, снизилась до 2,5 *мг/л*, межпромывочный период увеличился до 160 час. Вода обрабатывается сернокислым Al (30 *мг/л*) и активированной кремнекислотой (2 *мг/л*), которая готовится смешением 1,5%-ных р-ров силиката и бикарбоната Na. Смесь выдерживается в течение 1 часа и затем разбавляется до конц-ии 0,75%. Смешение воды с реагентами производится в вихревом смесителе, установленном перед отстойниками. Дозирование реагентов осуществляется поршневыми насосами. Г. К.

23244. Подщелачивание воды раствором строительной извести. Литвинов Н., Жил.-коммун. х-во, 1955, № 3, 24

При коагуляции воды на Днепровской водопроводной станции во время весенних паводков вследствие применения больших доз коагулятора значение pH снижалось ниже допустимого. В целях уменьшения агрессивных свойств воды было осуществлено ее подщелачивание р-ром строительной извести. Предварительные лабор. исследования показали, что введение извести одновременно с коагулятором ухудшало процесс обесцвечивания данной исходной воды и приводило к увеличению расхода реагентов; поэтому подщелачивание воды стали проводить после коагуляции. Р-р извести подавался в осветленную воду после отстойников, но до поступления воды на осветлительные фильтры. Доза извести определялась опытным путем и составляла 5—10 *мг/л*. В результате известкования pH воды повысился с 6,6 до 7,3; показатель стабильности — с 0,3—0,4 до 0,7—0,8; значительно улучшилось состояние водовода, повысилось **качество воды,** расход **коагулятора сократился на 12%.** Н. С.

23245. Эксплуатация контактных осветлителей на Челябинском водопроводе. Луцет З., Ращук Н., Жил.-коммун. х-во, 1955, № 1, 14—17

Трехлетний опыт эксплуатации промышленного контактного осветлителя (площадь 48 $м^2$), предложенного Академией коммунального хозяйства, показал следующее: 1) контактный осветлитель обеспечивает получение воды, качество которой во все времена года удовлетворяет предъявляемым физ.-хим. требованиям; 2) эффект. очистки воды на контактном осветлителе и комплексе сооружений водопроводной станции г. Челябинска (камеры р-ции, смеситель, отстойники, фильтры) равноценен; 3) дозы коагулятора (сернокислого Al) при очистке воды на контактном осветлителе в 1,5—3 раза меньше, чем на сооружениях обычного типа; 4) продолжительность рабочего цикла у контактного осветлителя в весенний паводок меньше, чем у скорого фильтра в 1,2—2 раза; в остальное время года в 12 раз больше; 5) промывной воды на контактные осветлители в весенний паводок расходуется в 1,4 раза больше, чем на скорые фильтры; в остальное время года — в 4—11 раз меньше; 6) эксплуатация контактного осветлителя каких-либо затруднений не вызывает. Н. С.

23246. Применение контактных осветлителей для очистки питьевой воды. Маркизов В. И., Минц Д. М., Гор. х-во Москвы, 1955, № 4, 36—38

В результате промышленных испытаний опытных контактных осветлителей на ряде водопроводных станций установлено, что по качеству получаемой воды, среднему расходу промывной воды и скоростям фильтрования контактные осветлители не отличаются от скорых фильтров, а расход коагулятора несколько меньший. Так как не нужно сооружать отстойников, то капиталовложения на водоочистные сооружения уменьшаются на 30%, эксплуатационные расходы — на 10—15%. Г. К.

23247. Влияние фторидов на сбраживание осадка. Грун, Слод (Effect of fluoride concentration on sludge digestion. Grune Werner N., Sload Robert O.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27,** № 1, 1—3 (англ.)

В связи с тем, что на многих водопроводных станциях Америки производится добавление к питьевой воде NaF, в осадке сточных вод, идущем на сбраживание, повышается конц-ия фторидов (до 0,5 *мг/л*). Опыты показали, что прибавление 5 *мг/л* NaF не влияет на выход газа. Л. М.

23248. Водоподготовка и химический контроль. Стритфилд (The control of boilers and boiler water. Streatfield E. L.), J. Incorp. Plant Engrs, 1955, **4,** № 7, 202—210 (англ.)

Обзор методов водоподготовки и хим. контроля водн. режима котлов. Библ. 12 назв. Г. К.

23249. Соли в паре. Добрев, Эффенбергер, Дауэр (Salz im Dampf. Dobreff J., Effenberger H., Dauer S.), Energietechnik, 1955, **5,** № 3, 124—129 (нем.)

Обзор литературы, посвященной вопросам уноса солей и кремнекислоты с паром, организации отбора проб насыщ. пара и приборам, контролирующим качество пара по электропроводности. Библ. 18 назв. Н. С.

23250. Водный режим паровых котлов. Костов (Водният режим на промишлените котли. Костов К.), Тежка промишленост, 1955, **4,** № 3, 38—44 (болг.)

Общие сведения о методах внутри- и докотловой обработки питательной воды паровых котлов. Н. С.

23251. Аммиачная обработка питательной воды котлов высокого давления. Зайцева З. И., Энергетик, 1955, № 3, 6—8

Описан положительный опыт применения аммиака для подщелачивания питательной воды котлов высокого давления. Н. С.

23252. Обработка питательной воды для котлов. Химическое обескислороживание. Эллис (Boiler feedwater treatment and oxygen scavengers. Ellis S. R. M), Chem. and Process Engng, 1955, **36,** № 3, 79—82 (англ.)

Для предотвращения кислородной коррозии рекомендуется поддерживать следующие нормы содержания растворенного O_2 в питательной воде котлов: при давл. 20 *ата* $<$0,07 *мг/л*, при давл. $>$35 *ата* $<$0,015 *мг/л*. Метод сульфитирования, осуществляемый при низких т-рах, связан с необходимостью добавления ионов Cu (5 *мг/л*) и является нежелательным по причине возможного обогащения пара сероводородом. Наиболее эффективным является применение гидразина. Рекомендуется после ввода гидразина ставить фильтр из активного угля, который ускоряет р-цию поглощения O_2 и служит авторегулятором, адсорбируя излишек N_2H_4 и отдавая его в воду при недостатке. Отмечается положительный опыт применения гидразина на электростанции Таваццано (давл. 127 *ата*). Гидразин вводился в деаэрированную воду, содержащую 0,01 *мг/л* O_2, с 4-кратным избытком. В котловой воде содержание Cu было 0,02, а Fe 0,02—0,03 *мг/л*; в паре N_2H_4 не обнаружен, конц-ия в нем аммиака 0,1—0,2 *мг/кг*. Г. К.

23253. Десорбционное обескислороживание больших количеств воды. Акользин П. А., Энергет. бюл., 1955, № 6, 14—20

Дано описание технологич. схемы отдельных элементов и режима эксплуатации установки десорбционного обескислороживания воды (по методу ВТИ) производительностью 100 *т/час*. Испытания и опыт эксплуатации установки показали вполне удовлетворительную и надежную ее работу; при т-ре воды 40—60°

содержание O_2 снижалось с 4—8 *мг/л* до 0,02—0,03 *мг/л*. Н. С.

23254. **Физико-химические процессы в водяных подогревателях.** Попалиский (Chemical and physical reactions in water heaters. Popalisky J. Robert), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, 47, № 4, 359—363 (англ.)

В подогревателях воды (обычно до т-ры ~ 60°), поступающей на коммунальные нужды, протекают физ.-хим. процессы коррозии и накипеобразования. Для предупреждения коррозии используются различные покрытия, напр. для баков — стекло, силикаты, лаки, портландцемент; для подогревателей — Zn, Cu и нержавеющая сталь. Толщина широко применяемых Zn-покрытий составляет 0,019—0,042 *г/см*^{2}. На устойчивость Zn-покрытий оказывают влияние как примеси, содержащиеся в Zn, так и примеси, содержащиеся в подогреваемой воде (CO_2, O_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-). Скорость коррозии Zn возрастает с увеличением содержания в нем примесей; примесь Al в кол-ве$>$0,1% является недопустимой. Присутствие в воде следов Cu способствует увеличению скорости коррозии Zn. При применении катодной защиты устойчивость Zn-покрытий возрастает. Накипи, образующиеся в водяных подогревателях в основном состоят из карбоната кальция; при повышенном содержании в воде Si и Mg может образовываться гидратированный силикат Mg — $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. За счет образования этого соединения содержание SiO_2 в воде снижается следующим образом: при pH 10,2 — на 8,5 *мг/л*; при pH 9,3— на 1,5 *мг/л* (при исходном содержании SiO_2-14 *мг/л*). Для предупреждения накипеобразования при т-ре $<$60° необходимо поддерживать величину карбонатной жесткости $<$1,5 *мг-экв/л* и индекс стабильности порядка 0,4—0,8 по Langelier. При т-ре подогрева$>$60° необходимо осуществлять соответствующую обработку воды. Н. С.

23255. **К статье Жака «Химические основы подготовки питательной воды для локомотивов».** Фоньяд (Pripomienky k článku J. Žaka: «Uprava napájacích vôd pre lokomotivy očami chemika». Fónyad József), Dopravní techn., 1955, 3, № 4, 87—90 (словац.)

Дополнительно к ранее изложенным теоретич. предпосылкам (см. РЖХим, 1954, 11499) даны практич. указания относительно способов умягчения воды для паровозов и контроля за ее качеством. С. Я.

23256. **Использование люцерны для предотвращения накипеобразования в испарителях, питающихся морской водой.** Карл, Сент-Сир, Воцасек (Dehydrated alfalfa prevents scale in sea water evaporators. Karl Hermann, St. Cyr Louis, Wocasek Joseph), Econ. Bot., 1955, 9, № 1, 72—77 (англ.)

Изучалось влияние добавок люцерны на процессы накипеобразования в испарителях, которые питаются морской водой и имеют продувку ~50%. Установлено, что введение в испаряемую воду порошка высушенной люцерны в кол-ве 0,035—0,1% препятствует образованию накипи на поверхностях нагрева. Добавка в воду в-в, экстрагированных из люцерны спиртом, эфиром или дистилл. водой, не вызывала снижения накипеобразования, также как и добавка золы люцерны. В-ва, экстрагированные нейтр. или щел. р-ром солей высокой конц-ии (р-р типа морской воды), оказали защитное действие, однако менее эффективное, чем порошок люцерны. Н. С.

23257. **Эксплуатация водоумягчителя.** Ларионов Г. К., Энергетик, 1955, № 3, 16

Отмечаются положительные результаты 2-летней эксплуатации внутрикотлового термич. умягчителя системы Голубцова. Общая жесткость питательной воды 13,2 *мг-экв/л*, карбонатная 6,07 *мг-экв/л*. Н. С.

23258. **Контроль промывки фильтров химводоочистки.** Немченко Е. Г., Энергетик, 1955, № 3, 17—18

Для упрощения наблюдения за промывкой фильтров предлагается на трубопроводе промывочной воды устанавливать отборную трубку из стекла, чтобы можно было определять прозрачность воды, не прибегая к отбору проб. Н. С.

23259. **Обессоливание и обескремнивание воды по способу Копецкого.** Шрамек (Provozní zkušenosti s úpravou napájecí vody demineralisací a desilikací Ing. Kopeckého. Šrámek J.), Energetika, 1955, 5, № 2, 50—53 (чеш.)

При подготовке воды для питания котлов Леффлера (давл. 130 *атм*) применена следующая технологич. схема очистки воды: известкование, фильтрование через мраморные фильтры, введение газообразного CO_2, фильтрование через антрацитные фильтры, H-катионирование, OH-анионирование, Na-катионирование. В качестве катионита используется вофатит P, в качестве анионита — вофатит MD. Получается вода с содержанием SiO_2 ~0,5 *мг/л*, общей жесткостью 0,003 *мг-экв/л*, уд. электропроводностью, соответствующей 1—5 *мг* солей на 1 *л*. С. Я.

23260. **Вода, обессоленная ионированием. 2.** Бюхи, Золива (Entmineralisiertes Wasser durch Ionenaustausch. 2. Mitteilung. Büchi J., Soliva M.) Pharmac. acta helv., 1954, 29, № 7, 221—231 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучалась возможность использования воды, обессоленной методом совместного H-OH-ионирования, для фармацевтич. целей. Опыты проводились на водопроводной воде в стеклянном фильтре диам. 50 *мм* при общей высоте слоя ионита 400 *мм* и скорости фильтрования 6—35 *л/час*. В качестве ионитов применялись эмберлит IR120 (катионит) и эмберлит IR410 (анионит). Регенерация проводилась 10%-ным р-ром HCl и 15%-ным р-ром NaOH. Установлено, что качество обессоленной воды отвечает фармацевтич. требованиям, предъявляемым к дистилл. воде. Обессоленная вода имела окисляемость ~0,5—1 *мг/л* $KMnO_4$; при увеличении времени контакта воды с ионитами окисляемость увеличивалась; после 20-дневного контакта она составляла 3,5 *мг/л* $KMnO_4$. Бактериологич. исследование показало, что обессоленная вода равноценна водопроводной. Вода, обессоленная методом совместного H—OH-ионирования, может использоваться в тех случаях, где допустимо применение обычной дистилл. воды, но для приготовления глазных капель и р-ров для инъекций ее применять не следует. Часть 1 см. Pharmac. acta helv., 1952, 27, 77. Н. С.

23261. **Повышение экономичности работы H—Na-катионитовых установок.** Прохоров Ф. Г., Субботина Н. П., Теплоэнергетика, 1955, № 3, 11—14

Проводилось эксперим. исследование работы H-катионитных фильтров в условиях регенерации недостаточными кол-вами к-ты («голодная» регенерация). Установлено, что при H-катионировании вод разного состава и «голодной» регенерации катионита фильтрат не содержит сильных минер. к-т; происходит лишь образование угольной к-ты, сопровождающееся соответствующим уменьшением щелочности и солесодержания воды; умягчение воды — частичное. На характер выходных кривых по жесткости и щелочности оказывает влияние состав исходной воды. Для подсчета расхода к-ты на регенерацию можно пользоваться общеизвестной ф-лой, подставляя в нее вместо рабочей емкости поглощения катионита условную емкость поглощения по иону HCO_3^- (I). Величина I при прочих

равных условиях зависит от природы катионита. Испытания сульфоугля показывают, что на величину I оказывает влияние состав исходной воды. Для исходных вод, характеризующихся неравенством $HCO_3^- < SO_4^{2-} + Cl^-$, I зависит от соотношения $HCO_3^- : (SO_4^{2-} + Cl^-)$, снижаясь по мере уменьшения этого отношения; для исходных вод типа $HCO_3^- > Cl^- + SO_4^{2-}$ I почти не зависит от этого соотношения и составляет в среднем 300*г-экв/м*³. Применение режима «голодной» регенерации Н-катионитных фильтров в условиях двухступенчатого катионирования воды повышает экономичность работы Н—Na-катионитных установок, поскольку расход к-ты на регенерацию снижается до теоретич. При этом имеется возможность получать очищ. воду с малой остаточной щелочностью (порядка 0,2—0,3 *мг-экв/л*); необходимость в нейтрализации кислых дренажных вод при этом отпадает. Н. С.

23262. **Восстановление обменной способности Na- и H-катионитовых фильтров в период паводка. Киселев В. И., Чернова А. Н.,** Энергетик, 1955, № 5, 14—15

В период паводка, когда содержание взвешенных в-в в исходной воде повышается до 1500 *мг/л*, осветлительные фильтры водоочистки, работающей по схеме коагуляция — осветление — Н — Na-катионирование, не обеспечивают достаточного эффекта осветления. В этот период наблюдается резкое снижение обменной емкости сульфоугля (с 500 до 100 *г-экв/м*³) вследствие отложения на зернах катионита гидроокиси Al и колл. в-в, прошедших через осветлительные фильтры. В период паводка и после него с целью повышения обменной емкости катионита в регенерационный р-р NaCl (10%) добавляли Na_2CO_3 (0,5%), Н-катионитные фильтры регенерировались повышенными (на 20%) расходами к-ты. В результате такого режима регенерации обменная емкость сульфоугля была восстановлена. Н. С.

23263. **Промышленные сточные воды. Уменьшение загрязнения водоемов путем изменения технологии производственных процессов. Хеллер, Уэнгер** (Process engineering in stream pollution abatement. Heller A. N., Wenger M. E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 2, 171—181 (англ)

Технологич. процесс произ-ва фенола из бензола (методом сульфирования), применявшийся на з-де до 1949 г., был связан с получением больших кол-в сточных вод (СВ), загрязненных фенолами, сульфитом Na, бензосульфонатом Na и другими примесями. С целью уменьшения расходов воды и предотвращения загрязнения близлежащих водоемов СВ на з-де был осуществлен ряд технологич. мероприятий. Так, была изменена технология дистилляции, снижены т-ры и pH, в процессе кислой обработки была введена нейтр-ция сухим сульфитом Na, кислые воды из скруббера были использованы на подкисление и пр. Кол-во СВ уменьшилось с ~69 млн. *л/год* до 2 млн. *л/год*; кол-во хим. в-в, теряемых со СВ, снизилось следующим образом: фенолы 100%, двуокись серы 100%, бензосульфонат натрия 92,3%, сульфит натрия 89,3%. Л. М.

23264. **Опыты по изучению метановых бактерий в сточной воде. Милрой, Хангейт** (Experiments on the methane bacteria in sludge. Mylroie R. L., Hungate R. E.), Canad. J. Microbiol., 1954, **1**, № 1, 55—64 (англ.)

Установлены оптимальные условия размножения в разведенной сточной воде бактерий, стимулирующих метановое брожение. При постановке опыта водн. р-р, содержащий (в %): NH_4Cl 0,1, KH_2PO_4 0,04, K_2HPO_4 0,04 и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,01 вместе с 1,5 агара Difco, стерилизуют в закрытой колбе (500 *мл*) в атмосфере CO_2, не содержащего O_2. В охлажденный до 45° р-р пропускают дополнительно CO_2, прибавляют в колбу на каждые 100 *мл* р-ра по 2 *мл* стерильного 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и разливают полученную жидкость в анаэробных условиях в стерильные пробирки (4—5 *мл*). Прибавляют в каждую пробирку 0,1 *мл* 0,5%-ной суспензии хлористого Pd и вытесняют CO_2 водородом; нагревают на кипящей бане до расплавления среды; снова охлаждают до 45° и заражают разведенной сточной водой, вытеснив H_2 углекислым газом. Последний заменяют затем смесью из 80% H_2 + 20% CO_2, закрывают пробирки и выдерживают их в термостате при 38° до 1 года; периодич. подсчеты кол-ва организмов в пробирках дают цифры порядка 10^5—10^8 Methanobacterium formicicum — грамнегативные палочки различной длины, 0,4 μ в диаметре, соединяющиеся в цепочки. Оптимальная т-ра 38—45°. Испытание различных субстратов показало, что, кроме названной газовой смеси $H_2 + CO_2$, максим. рост бактерий и образование метана дает муравьинокислая соль. Измерена скорость р-ции $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ в условиях опыта и определено соотношение между кол-вом превращенного субстрата и весом выросших микроорганизмов. Н. В.

23265. **Анализ примесей сточных вод. Локкетт** (Sewages and sewage effluents — the need for more comprehensive analyses. Lockett W. T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 2, 125—127 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 47098.

23266. **Очистка растворов цехов гальванических покрытий. Д'Оразио** (Waste purification. D'Orazio Anthony J.), Steel, 1954, **135**, № 3, 130—131 (англ.)

Дано описание установки, применяющейся для очистки отработанных р-ров цехов гальванич. покрытий. Хромовые ванны, содержащие 60 *г/л* CrO_3 и 0,76 *г/л* солей тяжелых металлов (Cu, Ni, Fe), обрабатываются сначала $BaCO_3$ (0,47 *г/л*). Отстоявшаяся жидкость пропускается через Н-катионитный фильтр и затем упаривается под вакуумом (584,2 *мм* рт. ст.) до конц-ии 335 *г/л* CrO_3. После Н-катионирования в р-ре содержится (в *г/л*): CrO_3 60,6, SO_4^{2-} 0,45, Fe^{2+} 0,035, Ni^{2+} 0,04, Cu^{2+} 0,04. Н-катионит регенерируется серной к-той. Р-р цикла кислого никелирования, содержащий 13 *г/л* Ni^{2+}, обрабатывается углекислым $Ni^{2+}_{Ni^{2+}}$ (pH 5,0) при 64,4°, фильтруется и упаривается под вакуумом до нужной конц-ии. Р-р кислого меднения упаривается до конц-ии медного купороса 180—240 *г/л*. Л. М.

23267. **Состав вод, получаемых при полукоксовании, газификации и гидрировании топлива. Мейснер** (Zusammensetzung der Starkwässer der Schwelereien, Gas- und Hydrierwerke. Meissner Bernhard), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1954, 4, № 2, 54—57 (нем.)

Исследовался состав вод, получаемых в процессе поллукоксования, газификации и гидрирования углей. Конц-ия фенола повышается с увеличением содержания O_2 в углях. При процессах, проводимых при низкой и средней т-рах, возрастает выход высших фенолов. Состав фенолов, получаемых при переработке каменных и бурых углей, одинаков. Качеств. и колич. состав вод от полукоксования, газификации и центрифугирования смол сравнительно постоянен. В водах же от перегонки смол и гидрирования наблюдаются колебания в конц-ии одно- и многоатомных фенолов. Азот угля чаще всего переходит в NH_3. В сточной воде от перегонки смол 1/3 азота находится в виде органич. соединений главным образом третичных ароматич. аминов. В сточных водах от дистилляции и очистки бензина содержатся анилин, *о*-толуидин и диметиланилин.

Из сернистых соединений обнаружены H_2, роданиды и незначительное кол-во органич. соединений; конц-ия их колеблется. Довольно много сернистых соединений в сточных водах от полукоксования и газификации. Конц-ия политионатов и полисульфидов почти во всех водах одинакова. В сточных водах от полукоксования и газификации ~ 1/3 всей S содержится в виде сульфитов. Еще большие кол-ва S в этом виде находятся в сточной воде от центрифугирования смол. Органич. S найдена только в сточной воде от полукоксования в виде меркаптана, родана и следов тиофена. А. С.

23268. Химический состав подсмольной воды сланцев Прибалтийского месторождения. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1954, № 2, 164—188

Проводилось исследование состава органич. примесей подсмольной воды, полученной при полукоксовании прибалтийских сланцев в туннельных печах. При фракционной отгонке из подсмольной воды выделены: муравьиный, уксусный, пропионовый и масляный альдегиды, метилпропилкетон, диметилкетон, метилэтилкетон. Из летучих органич. к-т в подсмольной воде найдены: муравьиная, уксусная, пропионовая и *н*-масляная к-ты и ацетонитрил. Исследование смеси одноатомных и многоатомных фенолов показало, что одноатомные фенолы в значительной части состоят из крезолов, а многоатомные главным образом представляют собой производные резорцина. Выделены следующие фенолы: фенол, ортокрезол, метакрезол, паракрезол, ксиленолы, диметил резорцины. Основания подсмольных вод содержат в основном аммиак и пиридин, а также различные замещ. пиридина: α-пиколин, лутидины и коллидин. Л. М.

23269. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Ривс (Whip waste disposal problems. Reves Haviland F.); Petrol. Refiner, 1953, **32**, № 10, 139—140 (англ.)

Для очистки сточных вод, содержащих нефть, предлагается радиальный механизированный отстойник диам. 36,5 *м*, время отстаивания 75 мин. Отделившаяся нефть возвращается в произ-во, осадок сжигается. Для удаления фенола рекомендуется применение биофильтров; нейтр-цию щел. вод от промывки бензина рекомендуется проводить газами каталитич. крекинга. Обработанный газ сжигается, нейтрализованная вода доочищается на биофильтрах. Л. М.

23270. Химическая обработка закачиваемой в пласт воды. Думич (Tratamente chimice pentru îmbunătăţirea calităţii apelor de injecţie. Dumici I.), Petrol şi gaze, 1955, **6**, № 2, 67—72 (рум.; рез. русс.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к воде, применяемой для закачки в пласт Описаны установки для обработки воды и для снижения механич. примесей нефти. Л. М.

23271. Обработка воды на пивоваренных заводах. Тейлор (Brewery water treatment. Taylor Grant A.), Canad. Chem. Process, 1954, **38**, № 10, 62, 64 (англ.)

Перечисляются требования, предъявляемые к воде, используемой на пивоваренных з-дах. Описывается технологич. схема обработки воды, обычно применяемая на этих з-дах. По технологич. схеме исходная вода сначала аэрируется, затем хлорируется, обрабатывается известью в отстойнике, насыщается CO_2 до pH 7, потом фильтруется. Дальнейшая обработка проводится в зависимости от целевого назначения воды. Так, вода для мытья посуды дополнительно умягчается на Na-катионитных фильтрах, охлаждающая вода подкисляется, вода для брожения пропускается через активный уголь. Чтобы вкус пива на всех з-дах был одинаков и не зависел от качества воды в источнике водоснабжения рекомендуется подвергать воду для брожения полному хим. обессоливанию, а затем добавлять в нее в необходимом кол-ве требующиеся реагенты. Г. К.

23272. Очистка сточных вод цехов промышленного приготовления тресты льна и других лубяных растений. Рудаков Д. И., Постников А. К. Сб. н.-и. тр. Центр. н.-и. ин-та лубяных волокон, 1954, **8**, 57—82

Излагаются результаты опытов по очистке сточных вод следующими методами: 1) фильтрацией через почву; 2) орошением полей; 3) самоочищением в прудах; 4) применением биофильтров. В 1-м методе наилучшие результаты получены при использовании песчаного грунта (95% песка и 5% глины; снижение окисляемости с 230 до 59 *мг/л* O_2). Проверка 2-го метода показала возможность применения льняной мочильной жидкости для орошения посевов свеклы. Метод 3-й не дал удовлетворительных результатов. Метод 4-й оказался наиболее эффективным, оптимальные условия очистки льняной регенерированной мочильной жидкости получаются при частичной рециркуляции (15—20%) и при нагрузке на биофильтр 1,5 $м^3/м^3$/*сутки* (снижение окисляемости с 150 до 53 *мг/л* O_2); для кенафной регенерированной мочильной жидкости оптимальная нагрузка 0,25 : 1. Л. М.

23273. Некоторые замечания по вопросу расширения основных сооружений очистки бытовых сточных вод Ковентри. Берри, Дили (Some notes on recent extensions to Coventry's main sewage works. Berry Granville, Deeley C. R.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 2, 93—96 (англ.)

В связи с развитием города и увеличением кол-ва бытовых сточных вод предлагается проект расширения существующих станций биохимич. очистки, включающий сооружение резервных емкостей для ливневых вод, отстойников с механизмами для уборки из них осадков, аэротенков и биофильтров, отстойников для удаления активного ила. Предусматривается выращивание биологич. культур, регенерация ила, сбраживание осадка на газ и использование газа для получения электроэнергии, идущей на собственные нужды станции. Приведена спецификация необходимого оборудования. Л. М.

23274 П. Нейтрализация кислотности питьевой и производственной воды. Ричель (Verfahren zur Herstellung von Entsäuerungs-Filtermaterial für Trink- und Nutzwässer. Ritschel Hubert Oskar) [Hella Ritschel]. Англ. пат. 889730, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5600 (нем.)]

Патентуется способ изготовления фильтрующего материала для нейтр-ции кислотности питьевой и производственной воды. Материалы, содержащие карбонат кальция или магния, вначале обжигаются таким образом, чтобы часть $CaCO_3$ превращалась в CaO, затем гидратируются и обрабатываются р-ром $NaHCO_3$ или $Mg(HCO_3)_2$. Г. К.

23275 П. Фильтры для фильтрования питьевой и хозяйственной воды (Filter für die Filrtration von Trink- und Gebrauchwasser) [Wabag Wasserreinigungsbau, Max Reder, Dyckerhoff & Widmann K. G.]. Швейц. пат. 293706, 16.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10792 (нем.)]

Для фильтрования питьевой и хозяйственной воды предлагается фильтр, днище которого состоит из бетона с напряженной арматурой, напр., из параллельно расположенных, предварительно напряженных сталебетонных балок Т-образного сечения. Г. К.

23276 П. Устройство для очистки воды. Макконен (Vedenpuhdistuslaite. Makkonen Osmo). Фин. пат. 27200, 10.08.54

Устройство для очистки воды состоит из камер

р-ции, осветления и фильтрования. Камера р-ции, расположенная внутри камеры осветления, состоит из двух вертикальных коаксиальных цилиндров, открытого внутреннего и закрытого сверху наружного. Исходная вода подводится в камеру р-ции тангенциально. Через отверстия в нижней части реактора вода поступает в камеру осветления, при этом характер винтообразного движения воды сохраняется. Нижнее днище камеры осветления выполнено в виде конуса, верхняя ее часть соединена с фильтром, который находится внутри осветлителя над камерой р-ции. М. Т.

23277 П. Метод приготовления коагулятора для очистки воды (Verfahren zur Herstellung eines Flockungsmittels für die Wasserreinigung), Пат. ГФР 880887, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 860 (нем.)]

Изготовление коагулятора для очистки воды путем перемола безводн. хлорного Fe (I) и основных в-в (II), напр. доломита или магнезита. II обрабатываются колвом воды, недостаточным для полного их гашения, и постепенно смешиваются с I; при этом необходимо избегать повышения т-ры выше 100—120°. После завершения р-ции смесь перемалывается и охлаждается. О. М.

23278 П. Фильтры для обеззараживания и улучшения вкуса воды, приспособленные к установке в квартирах. Хофер (Flüssigkeitsfilter zur Entkeimung und Geschmacksverbesserung von Wasser, vorzugsweise für Haushaltungszwecke. Hofer Karl), Австр. пат. 178358, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10792 (нем.)]

Для улучшения вкуса хлорированная вода пропускается через сорбенты (активный уголь, силикагель, активные глины), смешанные с такими в-вами как целлюлоза, хлопок, асбест; наиболее благоприятное соотношение этих в-в по отношению к поглотителю 4 : 6. Фильтрующий элемент обладает достаточной прочностью, его можно устраивать в воронке, подключаемой к домашнему водопроводу. Г. К.

23279 П. Способ обработки питательной воды котлов высокого давления (Verfahren sur Behandlung von Speisewasser in Hochdruckkesseln) [Chemische Werke Albert]. Австр. пат. 176805, 25.11.53 [Chem. Zbl. 1954, **125**, № 27, 6084 (нем.)]

Обработка питательной воды котлов высокого давления состоит в том, что к питательной воде (при т-ре >100°) добавляют полифосфаты, напр., триполифосфат, в кол-ве, меньшем необходимого для образования комплексных соединений с ионами Ca^{2+}, а также меньше необходимого для осаждения Ca^{2+} в случае перехода полифосфатов в ортофосфаты. Для регулирования pH рекомендуется применение фосфатов, напр., тринатрийфосфата, а также добавка пеногасителей и в-в, связывающих O_2 и препятствующих коррозии, напр., Na_2SO_3, $NaHSO_3$, SO_2. Н. С.

23280 П. Обработка питательной воды котлов. Блайт (Treatment of boiler feed water. Blight F. C.) Permutit Co., Ltd]. Англ. пат. 699666, 11.11.53 [Fuel Abstrs, 1954, **15**, 5, 88 (англ.)]

Вся добавочная вода котлов пропускается через анионитные фильтры, которые удаляют свободную углекислоту, содержащуюся в воде, практически полностью. На трубопроводе, подводящем воду от анионитных фильтров к котлу, устанавливается промежуточный бак, конструкция которого обеспечивает отсутствие контакта воды с атмосферным его воздухом. Н. С.

23281. П. Деаэратор для питательной воды котлов. Крецшмар (Process and apparatus for degassing boiler feed water. Kretzschmar Alfred). Пат. США 2677433, 4.05.54

Конструкция деаэратора предусматривает смешивание недеаэрированной воды с конденсатом, разбрызгивание смеси спец. распылителями с последующим пропусканием воды через дырчатые листы, накопление ее в сборнике и кипячение. Приводится схематич. чертеж деаэратора. Н. С.

23282 П. Метод ионирования воды (Procédé et dispositif d'épuration chimique d'une eau chargée de sels) [Brown, Boveri et Cie]. Франц. пат. 1057253, 8.03.54 (Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 4160 (франц.)]

Используют ионитный фильтр, заполненный различными смолами, которые перед регенерацией должны быть разделены, а после регенерации снова перемешаны. Перемешивание осуществляется с помощью воздуха, проходящего через слой смолы, благодаря вакууму, создаваемому над слоем. Э. К.

23283 П. Метод определения содержания масла в воде. Шлорке, Улеман (Verfahren zum Messen von Ölmengen in Wässern. Schlorke Arno, Uhlemann Kurt). Пат. ГДР 8503, 16.10.54

Предлагаемый метод основан на явлении флуоресценции масло-бензольных р-ров в свете ртутной лампы, замер флуоресценции которых может быть произведен какими-либо оптич. приборами, напр., фотометром Пульфриха, в пределах конц-ий 20—0,001 *мг* масла в 1 *мл* бензола. При содержании масла в воде < 20 *мг/л* рекомендуется для экстракции брать бензол в кол-ве 20 *мл* на 1 *л* воды; при содержании масла в воде > 20 *мг/л* должно проводиться разбавление полученного экстракта бензолом. Подсчет конц-ии масла в бензоле производится с помощью спец. калибровочных кривых, каждая из которых строится для определенных пределов конц-ий масла, напр., 0,1—0,001 *мг/см*^{3} бензола. При содержании масла в воде < 1,0 *мг/л* необходимо увеличивать толщину фотометрируемой жидкости, выбирая кюветы соответствующего размера. Н. С.

См. также: Анализ 21991, 22279, 22285, 22293—22295, 22644, 22646, 22695, 22697, 22698, 22707, 22727, 22750. Св-ва примесей 21956, 21958, 21990, 22076, 22579. Физ.-хим. основы технологии 22137, 22138, 22142, 24518. Внутрикотловые процессы 21957, 22015, 22123, 22124, 24558. Иониты 22140, 22141, 23972. Коррозия 24480, 24489. Подготовка воды для промышл. надобностей 24090

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

23284. Связь газовой промышленности с хозяйством. Вунш (Gasverbundwirtschaft. Wunsch W.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 4, 149—150 (нем.)

23285. Значение окисления каменных углей азотной кислотой для выяснения их строения. Беннинг (Die Bedeutung der Oxydation mit Salpetersäure für die Konstitutionsaufklärung der Steinkohle. Benning A.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 3/4, 38—43 (нем.)

Исследовались условия окисления, способствующие получению ценных к-т, являющихся исходным сырьем для лаков и мягчителей. Тонкоизмельченный уголь смешивался с 6—8-кратным объемом 15—35% HNO_3 под давл. до 5 *ат* и после отделения нерастворимых компонентов продукты окисления (ПО) угля отгонялись с паром. Полученная смесь органич. к-т коричневого цвета с выходом по углю 60—75 вес. %; остаток, нерастворимый в р-ре HNO_3, растворяется в щелочи. В ПО содержатся высокомолекулярные к-ты, карбоновые к-ты бензольного ряда, а также к-ты алифатич. ряда. С помощью подробного анализа установлено, что в составе низкомолекулярных к-т ПО к-ты алифатич. ряда составляют 6,5 вес. %, карбоновые к-ты бензольного

ряда от ди- до гексакарбоновых включительно 25,5%, к-ты нафталинового до фенантренового рядов 8,0%, пикриновая к-та 6,5%; высокомолекулярные (гуминовые) к-ты найдены в кол-ве 52%, кроме того, небольшие кол-ва 2,5-фуран- и 2,5- пиридиндикарбоновых к-т, а также окситетралинкарбоновая к-та. Изучено влияние т-ры, времени р-ции, конц-ии HNO_3, предварительного окисления угля O_2 на выходы продуктов окисления. Максим. выход ПО, составляющий 75% от угля, получен при р-ции с 32%-ной HNO_3 через 6 час. Показано влияние молекулярного O_2 как окислителя в присутствии HNO_3 на выход ПО, причем приведен выход низкомолекулярных к-т при небольших кол-вах O_2 и при его избытке; молекулярный O_2 регенерирует HNO_3 и сам участвует в окислении угля. С помощью сильного окислителя удается высокомолекулярные к-ты перевести в ценные низкомолекулярные (напр., в меллитовую) к-ты. С увеличением давления одинаковые выходы достигаются при сокращении времени р-ции окисления. Последняя имеет несколько температурных ступеней: начало р-ции при 80°, усиление р-ции при 105°, а при 130° интенсивность р-ции снижается, что устанавливается по выходу летучих. Наибольший выход ароматич. к-т наблюдается во 2-й ступени при 130°, к-т алифатич. ряда — в 1-й ступени при 105°. Г. С.

23286. Сравнение сопротивляемости старению дорожных битумов. Франк (Vergleich der Alterungsbeständigkeit von Straßenteeren. Franck Heinz Gerhard), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, 6, № 6, 185—187 (нем.)

Рассматриваются следующие 4 фактора, определяющие сопротивляемость дорожных битумов старению: склонность к испарению, чувствительность к окислению, тенденция к кристаллизации и т-ра размягчения. На основе этих факторов приводятся данные по сравнительному исследованию 16 бельгийских, немецких, английских, французских и итальянских образцов дорожных битумов, в результате чего дается оценка их сопротивляемости старению по шкале: очень хорошая, хорошая, достаточная, недостаточная. Б. Э.

23287. Исследование донецких углей разной степени восстановленности. Блонская А. И., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 5, 57—60

Для изучения органич. в-ва углей различной «степени восстановленности» применена гидрогенизация при т-ре ниже т-ры разложения углей (330°) на Cu-Cr-катализаторе при начальном давлении H_2 80—90 *ат* в течение 14 час. Исследование проведено на 3 образцах газовых углей: мало восстановленном (МВ), восстановленном (В), более восстановленном (БВ) и 2 пробах углей марки ПС: МВ и БВ. После гидрогенизации угли имели значительно большие различия, чем до нее. Изменение свойств углей различных стадий метаморфизма и разной степени восстановленности происходит при гидрогенизации различно: наиболее активное воздействие H_2 наблюдается для газовых углей БВ, наименее заметное для отощенных углей МВ. Это проявляется в кол-ве поглощенного H_2, выходах летучих, а также выходах спирто-бензольного экстракта при экстрагировании; изменение элементарного состава наблюдается для углей независимо от стадии их метаморфизма. Установлено различное повышение содержания растворимых в-в в продуктах гидрогенизации по сравнению с исходными углями, причем наибольшее повышение растворимости также показали более восстановленные угли: для угля БВ кол-во растворимой органич. части повышается после гидрогенизации с 1,20 до 98,10%, а для угля МВ соответственно с 0,72 всего до 1,89%. Резкое расхождение в свойствах и составе углей в результате гидрогенизации автор объясняет различиями в структуре молекулы органич. в-ва углей различных стадий метаморфизма. Б. Э.

23288. Опыт обнаружения и определения функциональных групп в органическом веществе прибалтийских сланцев. Семенов С. С., Корнилова Ю. И., Гуревич Ю. Е., Орлова Н. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 11—15

Проведено определение различных функциональных групп в органич. в-ве (ОВ) прибалтийских сланцев, которое производилось в исходном концентрате, а также в светлой и темной разновидностях керогена сланца. Карбоксильная группа определялась методом ионного обмена с уксуснокислым кальцием, гидроксильная — методом ацетилирования, карбонильная — фенилгидразиновым методом; кроме того, исследовалось действие спиртовой щелочи на ОВ. Установлено, что ОВ содержит ~1,5% карбоксила, 3,2—3,7 вес.% гидроксила. В светлой разновидности содержится 1,29—1,30% гидроксила и 0,42—0,46 % карбонила, а в темной соответственно 1,49—1,67% и 0,27—0,30%. Предельные кол-ва поглощенной щелочи, рассчитанные на 1 *г* ОВ составили: для исходного концентрата 0,113 *г* КОН; светлой разновидности 0,123 *г* и темной 0,083 *г*. Поглощение щелочи ОВ свидетельствует, что последнее, кроме карбоксильной группы, содержит другие группировки, обладающие кислыми (фенольный гидроксил) или потенциально кислыми (ангидриды, сложные эфиры, лактоны) свойствами. Авторы характеризуют ОВ сланца как сложную смесь химически активных, высокомолекулярных органич. соединений преимущественно циклич. строения, близких друг к другу по содержанию С и Н, содержащих различные функциональные группировки с гетероатомами, практически нерастворимых в нейтр. органич. р-рителях. Б. Э.

23289. Оценка топлив, содержащих большое количество балласта. Шварц-Бергкампф (Die Bewertung ballastreicher Brennstoffe. Schwarz-Bergkampf Erich), Berg-und Hüttenmänn. Monatsh., 1955, 100, № 1, 57—59 (нем.)

Приводятся значения низшей теплотворности для топлива в зависимости от содержания в нем балласта и для металлургич. кокса в зависимости от зольности, при различной степени использования тепла. Б. Э.

23290. Теория брикетирования торфа и бурого угля. Курдюмов С. В. Тр. Укр. н.-и. ин-та местной и топливной пром-сти, 1955, № 8, 5—42

Подвергая критич. рассмотрению битумную, гуминовокислотную, капиллярную, коллоидную и молекулярно-физич. теории брикетирования, автор предлагает, так называемую общую теорию брикетирования, в значительной степени обобщающую перечисленные теории. В основу предложенной теории положено представление о том, что торф и бурый уголь являются смесью различных коллоидов, ограниченно набухающих в воде. Вследствие гидрофильности бурого угля и торфа, а также их составляющих, их частицы при соприкосновении имеют общую лиосферу и сцепление отдельных частиц происходит за счет возникновения капиллярных сил. Основной целью брикетирования является заполнение опорожненных при сушке капилляров пленочной водой за счет сближения частиц, поэтому содержание влаги в брикетируемом материале должно отвечать объему пустот между зернами при данном давлении. Показано, что прочность брикетов определяется суммарной величиной капиллярных сил и сил механич. сцепления волокон. Сделаны выводы для практики брикетирования. С. Г.

23291. К влиянию строения и состава реагентов на их действие при флотации углей. Классен В. И., Плаксин И. Н., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 5, 879—881

Изучались флотационные свойства различных хим. в-в на угле шахты «Пастуховка» (Донбасс), отличающемся большим кол-вом тонкодисперсных минер. вклю-

чений и большой окисленностью поверхности зерен угля, причем пористость угля соответствовала средней стадии углефикации. Установлено, что флотационные свойства реагентов значительно варьируют в зависимости от состава и строения молекул. Ароматич. и предельные аполярные углеводороды без прибавления поверхностноактивных в-в имеют весьма слабые собирательные свойства и в больших кол-вах закрепляются на угле, мало изменяя электрокинетич. потенциал поверхности его зерен; при очень большом расходе аполярных углеводородов флотация приводит к получению «агрегатной» пены. Введение полярной группы (гидроксильной, карбоксильной, сульфогруппы) повышает флотационную активность, которая определяется также длиной углеводородного радикала, с четким максимумом для радикалов с 6—8 атомами С. При флотации изучавшихся углей реагенты типа пенообразователей показали явно выраженное собирательное действие. Наиболее активны реагенты, в которых полярные группы находятся в мета-положении, однако чрезмерное увеличение числа полярных групп снижает флотационную активность реагентов. Наибольшей избирательной активностью отличаются спирты, наименьшей — жирные к-ты и C_6H_6. Для отдельных углей могут быть найдены реагенты, отличающиеся значительной избирательностью, расход которых составит всего 50—150 *г* на 1 *т* угля. Б. Э.

23292. **Поведение пиритной и органической серы в процессе коксования углей и шихт. Медведев К. П., Петропольская В. М.**, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 8, 134—139

С помощью радиоизотопа серы S^{35} изучалось поведение пиритной (ПС) и органической (ОС) серы в процессе коксования углей основных технологич. групп Донбасса и составленных из них шихт. Показано, что ОС углей различной степени метаморфизма характеризуется различной термич. устойчивостью: наименьшей отличается ОС молодых углей, наибольшей — углей высокой степени метаморфизма. Следовательно, органич. S-содержащие соединения ОС также подвергались процессу метаморфизма, превращаясь, как полагают авторы, из соединений алициклич. характера в ароматич. соединения. При нагреве шихт до 350° ПС выделяется преимущественно по сравнению с ОС лишь в случае варианта шихты, содержащей тощий уголь. Для всех других вариантов шихт, в отличие от коксования отдельных углей, наблюдается преимущественное выделение ОС. При выделении ОС в процессе коксования угольных шихт в результате взаимодействия углей аддитивность не сохраняется, в то время как при выделении ПС, в основном, сохраняется аддитивность. Для различных углей и шихт приводятся данные по кол-ву ПС и ОС, удаляющихся с летучими продуктами коксования и остающихся в коксе. Предложена ф-ла для расчета содержания S в коксе по данным хим. анализа шихты на содержание в ней ПС и ОС. Б. Э.

23293. **Коксование бурого угля. Кабеле** (Koksování hnědého uhlí. Kabele Karel), Hutnické listy, 1955, **10**, № 1, 21—24 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

С целью расширения сырьевой базы углей для коксования проведены лабор. и производственные опыты коксования шихты каменных углей с добавкой до 15,2% бурых углей месторождения около г. Моста; на полученном коксе произведены опытные плавки в доменной печи средней мощности. Приведены характеристики исходных углей, составленной шихты, полученного кокса, а также показатели работы печи на этом коксе. Показано, что последний отвечает технико-экономич. требованиям, предъявляемым в Чехословакии к металлургич. коксу для доменных печей средней мощности. На основании полученных данных приступлено к произ-ву доменного кокса для з-да, расположенного вблизи буроугольного бассейна. К. З.

23294. **Исследование химического состава низкотемпературного каменноугольного дегтя. Эдельштейн Н. Г., Ланин В. А.**, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **5**, 144—155

Для получения сравнимых данных о природе низкотемпературного каменноугольного дегтя, фракция последнего, выкипающая выше 140°, разделялась на компоненты путем обработки р-рителями, реагентами и адсорбцией на силикагеле. Выделено 33—34% асфальтенов; ~13% фенолов; 2,3% оснований; ~7% кристаллич. парафинов; ~18% силикагелевых смол, и в остатке получено 15,7—19,6% нейтр. масел. Асфальтены и смолы содержат, кроме углерода и водорода, кислород, серу и азот и способны окисляться. Они имеют циклич. строение с молекулами, состоящими из 3—4 колец, причем в их состав могут входить также карбонильные группы. По результатам исчерпывающей гидрогенизации авторы предполагают, что в основе строения молекулы асфальтенов и силикагелевых смол лежат одни и те же циклич. структуры, а различие между ними обусловлено присутствием неодинаковых боковых цепей, функциональных групп или различно расположенных атомов кислорода, серы и азота. Нейтр. масло, разделявшееся на компоненты хроматографированием на силикагеле и с помощью мочевины, состоит в основном из циклич. соединений, среди которых преобладают ароматич. углеводороды (45,8%), преимущественно моноциклические. Полученные авторами результаты сравниваются с ранее полученными данными по исследованию низкотемпературных дегтей сланца и торфа. Б. Э.

23295. **Влияние режима работы коксовых печей на выходы химических продуктов. Козина** (Vliv provozu koksárenských pecí na výtěžky chemických zplodin. Kozina Antonin), Hutnické listy, 1955, **10**, № 1, 10—15 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Рассмотрены современные способы повышения выходов хим. продуктов на коксохимич. з-дах путем изменения режима работы или конструкции коксовых печей, в частности, путем установки двух барильетов для равномерного отсасывания газов из подсводового пространства камер коксовых печей. К. З.

23296. **Причины потерь смолы при полукоксовании бурого угля в печах системы Лурги. Йилек** (O některých příčinách ztrát dehtů při karbonisaci hnědého uhlí v peci Lurgi. Jílek Jaromír), Paliva, 1955, **35**, № 1, 2—7 (чеш.; рез. русс., нем.)

Для выяснения возможности увеличения выходов первичной смолы при полукоксовании бурого угля в печах системы Лурги путем сокращения ее потерь в процессе произ-ва рассмотрены причины этих потерь. Сделаны практич. выводы о мерах к их снижению. Отмечается необходимость: загружать в печь только однородный уголь с возможно узкими пределами ситового состава; не допускать конденсации паров смолы на поверхности кусков угля или полукокса; не допускать образования угольной пыли в процессе; вести улавливание паров смолы поглотительным маслом при возможно низкой т-ре; не допускать потерь смолы с пылью, уносимой газовым потоком из печи и др. К. З.

23297. **О комплексном использовании торфов Украинской ССР. (Результаты опытов по полукоксованию). Толубинский В. И., Щеголев Г. М., Дьяченко В. Б.**, Сб. тр. Ин-та теплоэнерг. АН УССР, 1955, № 11, 120—131

Приводятся результаты полукоксования низинного фрезерного торфа одного из украинских месторождений при 285—540° путем смешения торфа с раскаленными частицами полукокса или кокса на установке произво-

дительностью 40—50 *кг/час*. Определены выходы и качеств. характеристики получаемых продуктов при различных т-рах, а также составлены материальный и тепловой балансы процесса полукоксования для тех же т-р; способ полукоксования торфа твердым теплоносителем с получением бытового газа и торфяного полукокса в качестве топлива для электростанций рассматривается как перспективный метод использования торфа небольших торфяных залежей Украинской ССР для малых энергетич. систем (3—10 тыс. *квт*), способных обеспечить энерго- и газоснабжение с.-х. районов. В. К.

23298. **К вопросу о разложении водяного пара в сланцеперегонных генераторах. Прейс М. О.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 160—174

При применении водяного пара в дутье сланцеперегонных генераторов имеет место высокий расход пара на газифицируемый углерод при крайне низкой степени его разложения. Наличие большого кол-ва золы, главным образом карбонатов, а также малая теплотворность сланца препятствуют развитию эндотермич. р-ций водяного газа. В расходной части общего баланса рабочего тепла лишь 3% падает на эндотермич. р-ции водяного газа, а 40% на эндотермич. эффект разложения карбонатов. Поэтому применение водяного пара в дутье сланцеперегонных генераторов нецелесообразно и необходимы другие пути организации процесса. С. Г.

23299. **О составе газа промышленного полукоксования сланца-кукерсита. Кылль А. Т., Степанов И. И.**, Изв АН ЭстССР, 1954, **3**, № 3, 414—421

Методами низкотемпературной ректификации и газового анализа исследовался состав газа полукоксования сланцев при 450—480° в туннельных печах и вращающихся ретортах. Содержание различных компонентов в газах печей и реторт, соответственно (в об. %) CO_2+H_2S — 23,6 и 16,6; $CO+H_2$—13 и 9,4; N_2+O_2—26,4 и 53,2 (подсос воздуха) углеводородов 34,4 и 18,6; выход газа из 1 *т* сланца 23 и 17 *м*^{3}. Выход углеводородных газов по сланцу (в вес.%) предельных: CH_4 0,25; C_2H_6 0,43; C_3H_8 0,38; C_4H_{10} 0,13; непредельных: C_2H_4 0,16; C_3H_6 0,31; C_4H_8 0,17. По характеру углеводородной части газ полукоксования сланца сходен с газом крекинга нефти, а по степени ненасыщенности он представляет собой нечто среднее между продуктами жидкофазного и парофазного крекинга. Предложены пути использования газов полукоксования сланцев: извлечение непредельных углеводородов для дальнейшей хим. переработки и получение жидкого газа ($C_3H_8+C_4H_{10}$) для бытовых и технич. целей. В. К.

23300. **Газификация углерода. Блэквуд** (The gasification of carbon. Blackwood J. D.), Revs Pure and Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 251—274 (англ.)

Рассматриваются с физ.-хим. точки зрения р-ции получения газа, имеющие место при взаимодействии С с O_2, CO_2, водяным паром и H_2. Первичными продуктами окисления углерода O_2 могут быть промежуточные комплексы C_xO_y, разлагающиеся на CO и CO_2, либо O_2 может фиксироваться на поверхности С в виде перекисей, комплексов с кетогруппами с последующим их разложением, или же первичным продуктом окисления является только CO, которая затем в диффузионном слое реагирует со свободным O_2. Скорость горения С определяется собственно не скоростью р-ции горения, а скоростью диффузии O_2. Окисление С углекислотой также идет с образованием промежуточных продуктов, с сорбцией O_2, который может быть определен аналитически. Механизм р-ции С с водяным паром состоит в сорбции атомов кислорода и водорода, с последующей десорбцией водорода и взаимодействием кислорода с углеродом. Р-ция образования водяного газа также происходит на поверхности, состав газа может быть далек от равновесного вследствие быстрого охлаждения его. Описанные р-ции окисления С катализируются примесями. Большое значение имеет физ. природа углерода, состояние его поверхности. Библ. 128 назв. С. Г.

23301. **Исследование влияния давления на восстановление CO_2 при газификации угля в слое. Бабий В. И.**, Теплоэнергетика, 1955, № 7, 20—24

Изучалось влияние давления на процесс газообразования в слое угля (восстановительная зона). Давление изменялось от 1,1 до 7 *ата*, а нагрузка по воздуху от 466 до 4660 *кг/м*^{2} *час*; исследование проводилось на электродном угле двух фракций: 3,7—4,8 и 4,8—6,0 *мм*. Установлено, что с ростом давления размер восстановительной зоны сокращается. Влияние давления на скорость восстановления CO_2 не зависит от фракционного состава угля, а также от нагрузки в интервале от 1160 до 4660 *кг/м*^{2} *час*; интенсивность восстановления CO_2 по высоте слоя возрастает пропорционально $p^{0,35}$. Получена аналитич. зависимость скорости восстановления CO_2 в слое угля от фракционного состава топлива, плотности слоя и скорости дутья. Показано, что изменение структуры слоя в процессе его выгорания не сказывается на величине реагирующей поверхности по высоте слоя. Сопоставление результатов аналитич. и эксперим. исследований показывает, что повышение давления приводит к снижению скорости восстановления CO_2 во времени, а наблюдаемое в опытах с повышенным давлением сокращение длины восстановительной зоны есть результат увеличения длительности контакта между газами и С при повышении давления. Б. Э.

23302. **Влияние продолжительности цикла на производительность генераторов водяного газа. Махорин К. Е.**, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 8, 128—133

Разработана аналитич. методика определения оптимальной продолжительности цикла генератора водяного газа, позволяющая рассчитывать продолжительность основных фаз. Сравнение расчетных данных с временем цикла эксплуатируемых газогенераторов показывает, что газификация кокса и антрацита в генераторах с автоматич. и полуавтоматич. управлением ведется не на оптимальном режиме; при сокращении цикла до оптимального значения имеется возможность повысить производительность современных механизированных генераторов на 20% при работе на антраците и на 30% при газификации кокса. Особенно желательно вести работу газогенераторов на коротком цикле при газификации топлив, содержащих легкоплавкую золу. Б. Э.

23303. **Производство водяного газа из угля. Кинг** (Manufacture of water gas from coal. King J. G.), Coke and Gas, 1955, **17**, № 192, 181—184 (англ.)

При замене кокса углем в произ-ве водяного газа необходимо применять угли с высоким содержанием С. достаточной спекаемостью и равномерным измельчением. Если принять показатели, достигаемые при получении водяного газа из кокса, за 100, то из углей с содержанием 3,5% и 15% первичных смол получается газ в кол-ве 105 и 71 соответственно при суммарном теплосодержании газов 110 и 76. Опыты, проведенные в заводском масштабе, показали полное разложение смолы при работе с низкосмольным углем и содержание в газе лишь небольших кол-в смолы в случае более высокосмольного угля; опыты прошли без затруднений в эксплуатации, зависаний золы и проч. Возможно также получение из угля карбюрированного водяного газа. Добавка кокса до 30% позволит газифицировать битуминозные угли с большим содержанием летучих и сла-

бой спекаемостью; при этом облегчается удаление золы и снижается т-ра газификации. Г. С.

23304. Окисление угля воздухом (I). Скорость реакции, продукты окисления и механизм процесса в реакционной зоне в условиях псевдоожижения. К а м и я (石炭の氣相空氣酸化に關する研究. I. 流動層反應による反應速度, 酸化生成物および反應機構について. 神谷佳男), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33**, № 328, 412—423 (япон.)

Исследовались некоторые проблемы окисления угля воздухом главным образом при 200—300° в аппаратуре с псевдоожиженным слоем. Замерялись изменения в коксующих свойствах, летучих в-вах, весе и гуминовых к-тах, происходящие при окислении. В соответствии с результатами исследований характер окисленных продуктов изменялся в зависимости от класса углей и т-ры окисления. Приведены соображения автора, касающиеся механизма процесса. Н. К.

23305. Процесс горения в топках с жидким шлакоудалением. Д о л е ж а л (Spalovací pochody ve výtavných ohništích. D o l e ž a l R i c h a r d), Energetika (Praha), 1955, **5**, № 3, 95—99 (чеш.)

Рассмотрены вопросы влияния отдельных составляющих угля на процесс горения, установления нужной величины избытка воздуха, преимуществ завихрения факела, хим. р-ций процесса горения при высоких т-рах, сгорания крупных частиц угля, горения при повышенном давлении, обогащения воздушного дутья O_2 и возможности получения теоретич. т-ры горения. Я. П.

23306. Прямое определение содержания минеральных веществ в каменном угле. Р а д м а х е р, М о р х а у э р (Die direkte Bestimmung des Mineralstoffgehalters von Steinkohlen. R a d m a c h e r W a l t e r, M o h r h a u e r P a u l), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 15—16, 236—239 (нем.)

Разработана методика прямого определения содержания минер. в-в (МВ) в каменном угле, заключающаяся в следующем. Навеска угля при 50° в течение 45 мин. сначала обрабатывается HF (к-той с *d* 1,4), а затем в тех же условиях HCl (к-той с *d* 1,19). По разности веса до и после обработки определяют содержание МВ, растворимых в к-тах. Для подсчета всех МВ в обработанном испытуемом угле определяют зольность и содержание Cl и Fe. Кол-во хлороводорода, связанного навеской угля при обработке, устанавливается методом сжигания его навески, а определенное в золе Fe пересчитывается на пирит, нерастворяющийся в к-тах в процессе определения. Содержание МВ подсчитывается по ф-ле: $M=\{[(G_1-G_2)+P+Cl+A]/G_1\}\,100$, где G_1 — навеска безводн. исходного угля; G_2 — то же после обработки к-тами; P — содержание пирита в исходном угле; Cl — содержание HCl в обработанном угле; A — зольность обработанного угля за вычетом окиси Fe. Определением C и H в углях, содержащих от 20,5 до 40,8% летучих в-в, до и после обработки к-тами установлено, что в процессе к-тной обработки в выбранных условиях органич. часть угля не претерпевает изменений. Результаты определения МВ в различных углях с малым и большим содержанием летучих продуктов и золы, полученные описанным методом, хорошо совпадают с данными, подсчитанными по ф-ле Кинга, Мариса и Кросслея. Б. Э.

23307. О возможности определения непредельных соединений в сланцевой смоле. Э й з е н О. Г., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1954, серия А, № 57, 45—54

Проведено исследование методов определения бромных чисел по Мэк-Илинею, Льюнсу — Брэдстриту и амперометрического в обесфеноленных фракциях средней смолы туннельных печей. Бромные числа фракций после удаления фенолов понижаются, что объясняется главным образом р-цией окисления фенолов бромом. Присутствующие в тяжелых фракциях сланцевой смолы многоосновные фенолы и соединения с карбонильными группами обусловливают и способствуют р-циям замещения, что дает завышенные результаты. Исследован амперометрический метод определения бромных чисел на чистых кислородных соединениях и их смесях с олефинами; показано, что фенолы и их производные при амперометрическом титровании реагируют с бромом, являясь источниками ошибок. В легких фракциях сланцевой смолы, выкипающих до 200° и не содержащих кислородных соединений, определение олефинов с помощью бромного числа возможно. Для высококипящих фракций такое определение не имеет реального значения. С. Г.

23308. Измерение диэлектрической постоянной и связанных с нею величин. Х е й н р и х (Zur Messung der Dielektrizitätstskonstante und damit zusammenhängerder Größen. H e i n r i c h F r i e d r. J.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw., Stoffe, 1955, **6**, № 6, 212—213 (нем.)

Общая характеристика аппаратуры для определения диэлектрич. постоянной (ДП) различных жидких и твердых материалов и связанных с нею величин, в частности для определения малых кол-в H_2O в изоляционных маслах и битумах. Дается зависимость ДП от т-ры для битумов и смол. Б. Э.

23309. Сравнительные исследования различных методов разгонки дорожных битумов. Ш м и т т, Д и н к л о, (Vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen Destillationsverfahren für Straßenteer S c h m i t t A., D i n k l o h E.), Bitum, Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, **6**, № 5, 152—160 (нем.)

Проводилось сравнительное исследование методов разгонки, применяемых для определения фракционного состава дорожных битумов (DБ): немецкого (DiN 1995), английского (R. T.5—50), американского (Д 20—52), французского, метода Кренклера и метода Шейрера. Для исследования взята двухкомпонентная система: α-метилнафталин — цетан. Содержание каждого компонента в отгоне устанавливалось по его плотности, определяемой пикнометром, а степень разделения компонентов сопоставлялась с результатами разделения смеси на ректификационной колонне. Экспериментально полученные результаты выражались двумя типами кривых концентрационной и интегральной; на основании последней получены безразмерные величины, характеризующие достигаемую степень разделения компонентов при применении каждого из исследованных методов. Найдено, что разница между различными методами сравнительно невелика и обусловливается различиями в способе приема дистиллята и типе, применяемых колб. Наилучшее разделение дает американский метод в основном за счет незначительной скорости разгонки. Результаты разгонки двухкомпонентной системы сопоставлялись с данными разгонки DБ «Т 40/70», при этом были сделаны теоретически важные выводы для анализа других аналогичных продуктов. Авторами предложен ряд улучшений, которые рекомендуется использовать для разработки международного метода определения фракционного состава ДБ. Б. Э.

23310 П. Способ производства металлургического кокса (Procédé pour la fabrication de coke métallurgique) [Administration-Séquestre des Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H.]. Франц. пат. 1051395 15.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 942 (франц.)]

Уголь класса >2 *мм* (промытый, дроблёный крупный орех), либо влажный коксующийся уголь класса 2,1 *мм*, измельченный обычным способом до заданного размера

подвергается перед избирательным дроблением термич. обработке продолжительностью 20—60 сек. при т-ре 100—300°. Затем уголь дробят до заданного для коксования гранулометрич. состава и отсеивают мелочь <2 *мм*. Остаток на сите, обогащенный клареном и дюреном, богатыми экзинитом, снова измельчают до 0,15—1,2 *мм*, с получением возможно меньшего кол-ва >1,2 и <0,15 *мм*. А. Б.

23311 П. Производство скоксованных топливных брикетов. Аллан, Спарем (Production of carbonized agglomerates such as carbonized agglomerated fuel and means therefor. Allan G. W. C., Sparham G. A.), Англ. пат. 719999, 8.12.54 [Monthly Bull. Brit. Coal Utilis, Res. Assoc., 1955, **19**, № 4, 165 (англ.)]

Описан комбинированный процесс брикетирования и коксования. Мелкий уголь, размягчающийся при повышенных т-рах, подают в наклонный лоток и нагревают; когда уголь начинает размягчаться, лотку сообщают горизонтальное колебательное движение. Образующиеся слипшиеся комья угля проходят по нескольким параллельным желобам, расположенным перпендикулярно к направлению колебательного движения, в лоток, где подвергаются коксованию. Е. П.

23312 П. Способ получения разделяющейся суспензии. Дриссен, Дриссен, Фонтейн (Method of producing a separating suspension. Driessen Maximiliaan G., Driessen Antje G., Fontein Freerk J.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2693878, 9.11.54

В процессе обогащения угля (разделение угля на крупную фракцию и мелочь, обработка крупной фракции методом обогащения в тяжелой жидкости, а мелочи— методом пенной флотации) предлагается использовать получающуюся при обогащении пустую породу для поддержания определенного уд. веса суспензии в обогатительной ванне. Для этого из отходов выделяются в гидроциклонах наиболее мелкие частицы, а также частицы, имеющие более низкий уд. вес, чем требуется, а остаточная фракция отходов передается в обогатительную ванну для возмещения потерь супензии. Приведена схема установки. В. К.

23313 П. Способ получения смолы и аммиака из газов сухой перегонки. Брейтбах, Шмидт, Шнейдер (Verfahren zur Abscheidung und Gewinnung von Teer und Ammoniak aus Gasen der trockenen Destillation. Breitbach Fritz, Schmidt Josef, Schneider Theodor) [Fa. Carl Still]. Пат. ФРГ 888296, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9894—9895 (нем.)]

Патентуется способ выделения и получения смолы и NH_3 из газов сухой перегонки. Газы охлаждаются непосредственным воздействием циркулирующей воды сначала в печном суппорте, затем в противоточном оросительном аппарате, после чего снова нагреваются в другом аналогичном устройстве и проводятся через насытитель NH_3, охлаждаясь благодаря этому. Во избежание выпадения из р-ра твердых аммонийных солей часть его постоянно удаляется из системы и выпаривается до получения конц. р-ра или твердой соли. Н. А.

23314 П. Получение низкокалорийного газа, пригодного для восстановления порошкового металла или отжига заготовок. Нейхауз (Herstellung eines fur die Metallpulverreduction und für den Blankglühprozess geeigneten Schwachgases. Neuhaus Friedrich Willhelm) [Eisenwerke Mülheim Meiderich A.—G.]. Пат. ФРГ 905615, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10096 (нем.)]

К светильному или коксовому газу примешивается такое кол-во инертного газа, напр. N_2, что восстановительная способность низкокалорийного газа, полученного благодаря такому примешиванию, остается еще достаточно большой. Осаждение сажи из небольшого содержания CH_4 практически больше не оказывает вредного влияния. Д. Н.

23315 П. Метод получения пековых составов. Мёрле, Крац, Хейдекке (Verfahren zur Herstellung pechhaltiger Massen. Moehrle Eduard, Kratz Fritz, Heydecke Theodor) [Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 889957, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2536, (нем.)]

Для получения пековых составов из твердого каменноугольного пека предлагается смешивать его при нагревании и продувке воздухом с отработанным поглотительным маслом, употребляемым для улавливания C_6H_6. В. К.

23316 П. Пирокатехин из угля. Сёно (Pyrocatechol from coal. Shono Tadae). Япон. пат. 76, 9.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 2, 984 (англ.)]

Водный слой (50 *л*) каменноугольного дистиллата экстрагируется $(C_2H_5)_2O$ (10 *л*); после удаления $(C_2H_5)_2O$ получается остаток (1400 *г*), перегонкой которого получают продукт (700 *г*) с т. кип. 230—260°. Последний выдерживается 24 часа при т-ре <15°, образовавшиеся кристаллы отфильтровываются и перекристаллизуются из C_6H_6 и $CHCl_3$, давая пирокатехин (220 *г*) с т. пл. 103—104°. В. К.

23317 П. Выделение чистого антрацена и карбазола из сырого антрацена (Werkwijze voor het winnen van techisch zuiver anthraceen en carbazool uit ruw anthraceen) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Голл. пат. 74130, 15.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, № 12395—12396 (англ.)]

Сырой антрацен экстрагируется непрерывным или прерывным способом, предпочтительно при комнатной т-ре, сначала толуолом, а затем ацетоном. Ацетоновый экстракт дистиллируется и получающийся при этом сырой карбазол экстрагируется толуолом. Толуоловый экстракт из сырого карбазола концентрируется, возвращается на смешение с толуоловым экстрактом из сырого антрацена. Из 100 *кг* сырого антрацена, содержащего 44% антрацена, 37% карбазола и 12% фенантрена, получается 40 *кг* 97% антрацена и 35 *кг* 97,5% карбазола. Г. С.

23318 П. Выделение сырых фенолов дегтя. Ньюэрт, Горин, Джонс (Method of separating tar acids and tar bases. Neuworth M. B., Gorin E., Jones B. W.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Англ. пат. 714651, 1.09.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 3, 49 (англ.)]

Смесь сырых фенолов дегтя и оснований, растворенную в полярном р-рителе, пропускают через слой гранулированной катионообменной смолы, поглощающей основания. Е. П.

23319 П. Полукоксование угля. Шефф (Verfahren zum Schwelen oder Entgasen von Kohle. Schäff Karl) [Steinkoblen-Elektrizität A.-G.]. Пат. ГФР 894547, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2946 (нем.)]

Патентуется способ полукоксования или газификации угля в трубчатой системе, помещенной в дымоходе парового котла и омываемой дымовыми газами с т-рой 1000—800°. Уголь через трубки подается пневматически. В. К.

23320 П. Полукоксование угля. Финни (Low-temperature distillation of coal. Phinney John A.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Пат. США 2654698, 6.10.53

Описан процесс низкотемпературной перегонки угля, позволяющий получать из него газ, жидкие продукты и твердый остаток, откоксованный до определенного содержания в нем летучих в-в, и характеризующийся тем, что в зону перегонки непрерывно поступает мелко-

раздробленный свежий уголь заранее установленного класса крупности и мелкораздробленный, горячий твердый остаток перегонки (твердый теплоноситель), образующий смесь со свежим углем, причем осуществляется непосредственный теплообмен. Тепло, необходимое для перегонки свежего угля, поступает исключительно от указанного твердого теплоносителя (Т). По классу крупности твердый Т существенно отличается от свежего угля, что облегчает полное отделение Т от свежего угля. Общее кол-во твердого остатка перегонки, включая добавленный твердый Т, находящееся в любое время в зоне перегонки, должно быть достаточным для того, чтобы избежать спекания свежего угля. После отбора газообразных и жидких продуктов перегонки и отделения твердого остатка перегонки свежего угля от указанного выше твердого Т часть твердого остатка перегонки поступает в зону сгорания, в которой за счет частичного его сжигания происходит достаточный нагрев остальной части остатка, поступающей в качестве Т в зону перегонки. Кол-во твердого Т пополняется за счет твердого, вновь образовавшегося остатка перегонки. Приведена аппаратурная схема. И. Н.

23321 П. Способ получения чистых растворов фенолята. Хансен (Verfahren zur Herstellung reiner Phenolatlösungen. Hansen Christian) [Dr. C. Otto und Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925650, 28.03.55

Предлагается метод получения чистых р-ров фенолята (РФ) из продуктов перегонки смолы (ППС), получаемой при полукоксовании или коксовании каменных и бурых углей, а также горючих сланцев. ППС обрабатываются р-рами щелочи и получаемые р-ры фенолята после предварительного обезмасливания бензином полукоксования (БП) или аналогичным р-рителем подвергаются, предпочтительно при повышенной т-ре, обработке отбеливающей землей (ОЗ), глиноземом, гидроокисью Al или глиной; на 1 моль содержащихся в ППС фенолов берется не менее 1 моля, лучше 1,05—1,15 моля щелочи. В случае использования высококипящих фракций ППС, выкипающих в пределах 270—360°, они перед щел. обработкой (3—5% р-ром) разбавляются БП или аналогичным р-рителем. ОЗ, применяемая для удаления последних следов загрязнений из РФ, может быть использована повторно для обработки свежих р-ров. Для повышения эффективности ОЗ к ней добавляется небольшое кол-во соединений Fe, в частности, гидроокиси Fe. В качестве адсорбента могут быть использованы также отходы, получающиеся при переводе глинозема в растворимую форму обработкой щелочью, и содержащие соединения Fe. Пример: из дистиллата полукоксования каменного угля (масла), выкипающего в пределах 170—360°, обработкой 7—10% р-ром NaOH (1,1 моля NaOH на 1 моль фенолов) получают 1 000 *кг* РФ, которые промываются 150—200 *л* БП, кипящим в пределах 100—150°; при этом БП удаляет из РФ 20—30 *кг* масла. После испарения следов бензина РФ без охлаждения обрабатывают в течение 10—15 мин. при тщательном перемешивании 20—25 *кг* ОЗ, удаляя ее затем отстаиванием и фильтрацией. Отделенную ОЗ используют для обработки свежих РФ, а для удаления из них следов масла применяют свежую ОЗ. Обработкой очищ. РФ к-тами, в частности CO_2, или CO_2-содержащими газами получают светлые фенолы с безукоризненным запахом. Б. Э.

23322 П. Метод и аппаратура для деструктивной перегонки горючих сланцев. Далин (Method and apparatus for the destructive distillation of oil shale. Dalin David) [A/B Svenska Maskinverken]. Пат. США 2698283, 28.12.54

Аппарат для перегонки горючих сланцев и аналогичных углеродистых материалов представляет собой реторту, разделенную на 4 зоны, помещающиеся одна под другой: предварительного подогрева, нагревания, перегонки и сжигания. Эти зоны соединены между собой так, что углеродистый материал, подаваемый в верхнюю часть реторты, может проходить последовательно из одной зоны в другую. Топочные газы проходят снизу вверх из зоны сжигания. Получающий тепло поток нагревается в 1-м по ходу газов теплообменнике при косвенном теплообмене его с топочными газами по крайней мере до т-ры, при которой осуществляется перегонка углеродистого сырья, а затем переходит во 2-й теплообменник в зоне перегонки, где отдает свое тепло сырью также при косвенном теплообмене между ними. Ниже первичного теплообменника по ходу газов расположен подогреватель воздуха; нагретый в нем воздух проходит в зону нагревания и пропускается через углеродистый материал, непосредственно подогревая его, а затем подается в зону сжигания, где участвует в процессе горения. Топочные газы из подогревателя воздуха поступают в зону предварительного подогрева, где пропускаются через углеродистый материал, нагревая его. Имеются приспособления для регулирования относительного давления воздуха и топочных газов, пропускаемых через углеродистый материал, и газов перегонки в зоне перегонки, а также для поддержания этого давления на уровне, мешающем смешению топочных газов в зоне предварительного подогрева с продуктами перегонки. Приведена схема установки. Г. Ш.

23323 П. Получение котельного топлива и кокса из неспекающихся битуминозных горючих. Карл (Gewinnung von Heizöl und Koks aus nichtkokenden bituminösen Brennstoffen. Karl Alfred) [Heinrich Koppers Gesellschaft mit beschränkter Haftung]. Пат. ФРГ 895365, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2742 (нем.)]

Предложен способ переработки неспекающегося битуминозного горючего в вертикальной непрерывно действующей камерной печи с внешним обогревом, отличающийся тем, что газ, образующийся в период дополнительной газификации (выше 600°) и не содержащий смолы, отделяется от газа, образовавшегося при более низкой т-ре и сравнительно богатого смолой. Из последнего путем конденсации получают жидкую смолу, применяющуюся в качестве котельного топлива. В. К.

23324 П. Способ газификации твердых топлив в газогенераторах с жидким шлакоудалением (Verfahren zur Vergasung fester Brennstoffe in Abstichgaserzeugern) [Gutehoffnungshütte Oberhausen A.-G.]. Австр. пат. 176280, 10.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 7, 1632 (нем.)]

Способ газификации топлив в газогенераторах с жидким шлакоудалением отличается впрыскиванием испаряющейся охлаждающей жидкости, напр. H_2O, в слой топлива перед зоной газификации для сокращения времени образования слоя полукокса и предотвращения перехода угля в пластич. состояние. В. К.

23325 П. Газификация углеродсодержащих материалов (Gazéification de matières carbonées) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1035237, 19.08.53 [Chaleur et ind., 1954, **35**, № 345, 39d. (франц.)]

Сущность патента состоит в том, что газы или пары, применяемые для коксования или газификации углеродсодержащих материалов, находящихся в жидком состоянии, предварительно подогреваются. В первом аппарате пропускают снизу вверх горячие газы, полученные в процессе либо на стадии сожжения, либо на стадии карбонизации, и одновременно в этот же аппарат подается галька. Последняя в нагретом состоянии самотеком поступает во второй аппарат, в котором отдает свое тепло циркулирующему противотоком газу, нуждающемуся в предварительном подогреве. Масса гальки состоит из тугоплавких шариков, преимущественно из муллита, диам. 1,9—9,5 *мм*. В патенте приводится пример вычисления теплового обмена, исходя из учета

кол-ва шариков и размера аппаратов. Движение шариков непрерывное, причем, они поднимаются снизу второго аппарата до места подачи с помощью элеватора. Г. М.

23326 П. Полная газификация твердых топлив. Бруггеман (Complete gasification of solid fuels. Bruggemann E. A.). Австрал. пат. 155941, 15.04.54

Процесс полной газификации твердых топлив с применением в качестве газифицирующей среды пара и (или) воды под давлениями выше атмосферного отличается получением газа при участии CaO, которая вступает в экзотермич. р-цию с CO_2, образующейся вначале в результате р-ции газифицирующей среды с углеродом топлива, превращаясь в $CaCO_3$. Тепло этой р-ции покрывает всю или большую часть потребности в тепле, необходимом для осуществления р-ций газификации. А. Б.

23327 П. Карбюрирование водяного газа. Вильям (Verfahren und Karburator zum Karburieren von Wassergas. Williams Norman Henry) [Humphreys and Glasgow Ltd.]. Пат. ФРГ 877650, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2308 (нем.)]

Предлагается способ карбюрирования водяного газа путем впрыска масла в свободный от насадки карбюратор (К), через который пропускается поток водяного газа, заключающийся в том, что в период горячего дутья дополнительно к воздуху, подаваемому для сжигания газа горячего дутья, в одном или нескольких местах по окружности К вводится воздух для сжигания углерода, отложившегося на стенках К, так, чтобы эта часть воздуха в основном смешивалась только с частью газового потока, омывающей стенки К. Б. Э.

23328 П. Улучшение карбюрации водяного газа тяжелыми маслами. Хоз, Коэн (Perfectionnements relatifs à la carburation du gaz à l'eau avec des huiles lourdes. Hawes Jack M., Cohen Hugh Thurston) [Humphreys and Glasgow Ltd]. Франц. пат. 1073544, 27.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1175 (франц.)]

Карбюратор имеет два или несколько расположенных друг над другом отделений, во время карбюрации тяжелое масло впрыскивается на верхнюю поверхность второго отделения, где образуются углеродистые отложения. Последние затем сжигаются предварительно нагретым в первом отделении и неразбавленным отходящими газами воздухом. Полученные газы проходят далее и удаляются через трубу либо направляются на рекуперацию. Процесс каталитич. газификации тяжелых масел базируется на опытах, проведенных в Кахоре; в присутствии солей Ni масло подвергается более глубокому разложению и только третья часть первоначального C остается в виде углеводородов. Г. М.

23329 П. Способ газификации. Линднер (Verfahren zur Erzeugung von Gasen. Lindner Willy) [Heinrich Koppers G. m. b. H.)] Пат. ФРГ 897610, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5212 (нем.)]

Способ получения газов, состоящих в основном из Co и H_2 и не содержащих углеводородов, заключается в газификации кускового битуминозного угля O_2 и водяным паром в противоточном шахтном газогенераторе; полученный газ нагревается с водяным паром и O_2 в регенераторах до т-ры, превышающей т-ру разложения углеводородов. В. К.

23330 П. Превращение твердых углеродистых материалов в жидкие углеводороды (Transformation de matières carbonées solides en hydrocarbures liquides) [Cie Francaise des Essences Synthétiques]. Франц. пат 1056765, 2.03.54 [Chimie et Industrie, 1954, **71**, № 5, 942 (франц.)]

Патентуется способ обработки углеродистых материалов при 420—520° и 100—700 *am* и выше водяным паром в кол-ве ⩾50% от обрабатываемого продукта. Е. П.

23331 П. Экстрагирование угля. Рьюдиш, Певир (Extraction of coal. Ruidisch E., Pavere Ernest F.) [The Texas Co.] Пат. США 2681300, 15.06.54

Для извлечения жидких компонентов из угля предлагается экстрагирование его вести р-рителем, состоящим главным образом из гидрированного тиофтена, под давлением выше атмосферного и повышенной т-ре. В. К.

23332 П. Обработка твердых углеродистых материалов газом при высокой температуре. Хартуик, Майнерс, Филлипс (Procedure for treating solid material with gas at high temperature. Hartwick Elbert F., Miners Kenneth A., Phillips Norman W. F.) [Aluminium Lab. Ltd.]. Пат. США 2698777, 4.01.55

Метод очистки путем хлорирования твердого углеродистого материала, напр. кокса или антрацита, заключается в непрерывном пропуске упомянутого материала последовательно через зону предварительной обработки, в которой он нагревается до т-ры⩾1000°, для выделения из него реактивных в-в, а затем через зону хлорирования, через которую пропускают хлор при т-ре ⩾1400°. В результате из обеих зон удаляются извлеченные газообразные соединения, причем переход газа из одной зоны в другую исключается. Предложенный метод включает последовательное продвижение твердого материала непосредственно из первой зоны во вторую, во время которого он остается в нагретом и изолированном состоянии, а также непрерывный пропуск материала при обработке его в обеих зонах. Г. Ш.

23333 П. Получение бензола и нафталина из светильного газа с одновременным отделением воды. Шмаленбах (Verfahren zur Gewinnung von Naphthalin und Benzol unter fleichzeitigem Abscheiden von Wasser aus Leuchtgas. Schmalenbach Adolf) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 916107, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 965 (нем.)]

Светильный газ (подаваемый под повышенным давлением на дальние расстояния) ступенчато и косвенно охлаждается с ~150 до ~20°, однако в каждой ступени не ниже точки росы нафталина, и между ступенями охлаждения обрабатывается жидкостью, практически не испаряющейся в газ. Охлажд. газ осушается и обрабатывается для получения нафталина с антраценовым маслом. Первоначально газ охлаждается до ~40° и при этой т-ре обрабатывается соответствующим кол-вом промывочного масла для извлечения C_6H_6 и нафталина. Перед обработкой из газа щел. р-ром $CaCl_2$ удаляются S-соединения. Б. Э.

23334 П. Облагораживание битуминозных материалов (Verfahren zur Veredelung bituminöser Stoffe) [Chemieprodukte G. m. b. H., Leverkusen-Rheindorf]. Пат. ФРГ 889670, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4305 (нем.)]

Для повышения сопротивлению старению и долговечности битумы вместе с окислительно-восстановительными катализаторами, особенно с ферросилицием, в присутствии хлорированных высокополимеров, как хлоркаучук, нагреваются до 140—180° с одновременной или последующей продувкой воздуха или O_2. Б. Э.

23335 П. Дезодорация и очистка CO_2-газа. Ямамура (Deodorization and refining of carbon dioxide gas. Jamamura Toshio, et al) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2828, 24.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5793 (англ.)]

CO_2-газ, содержащий S-соединения, обрабатывается активированным углем. Отработанный уголь регенерируется путем промывки 2—5%-ным водн. р-ром

NaOH, затем водой и последующей сушки. Г. М.

23336 П. Способ и аппаратура для испытания горючих газов (Method of and apparatus for testing combustible gas) [North Thames Gas Board]. Англ. пат. 692712, 10.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3298 (нем.)].

При электростатич. очистке горючего (особенно коксового газа) предлагается небольшую часть потока очищаемого газа смешивать с определенным кол-вом воздуха и зажигать во взрывной камере. В случае взрыва установка электростатич. очистки автоматически выключается. В. К.

См. также: 22627, 22628, 24661

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

23337. Еще раз о проблеме повышения степени использования нефти как сырья. Сергиенко С. Р., Нефт. х-во, 1955, № 2, 71—78

В порядке дискуссии автором высказываются дополнительные соображения по вопросу о наиболее рациональных путях повышения степени использования нефти как сырья. Б. Э.

23338. Применение стабилизированных лигносульфонатом эмульсий при бурении нефтяных скважин. Браунинг (Lignosulfonate stabilized emulsions in oil well drillinh fluids. Browning W. C.), J. Petrol. Technol., 1955, **7**, № 6, 9—15 (англ.)

Рассматриваются поверхностноактивные свойства лигносульфонатов (I) и стабилизированных ими эмульсий типа «масло в воде», приобретающих важное значение при бурении нефтяных скважин. Полученные по методу Маратон-Говарда из дерева мягких пород I представляют собой гетеродисперсные полимеры с мол. весом от 1 000 до 20 000. Молекулы I адсорбируются на поверхности раздела масло — вода, создавая высокий электрокинетич. заряд и полутвердую пленку. Стабилизированные I эмульсии устойчивы при высокой конц-ии неорганич. электролитов, изменениях т-ры и механич. воздействиях. Применяемые при бурении нефтяных скважин р-ры, приготовленные со стабилизированными I эмульсиями, характеризуются низкой вязкостью, низким уд. весом и одновременно способностью предотвращать потерю воды. Л. Е.

23339. Исследование химического состава твердых углеводородов бориславского озокерита и бориславской нефти. Зелизна С. Т., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 1, 81—83

Для исследования твердых углеводородов бориславского озокерита и шахтной нефти впервые применена обработка карбамидом. Твердые углеводороды выделены из двух образцов озокеритовой руды путем экстрагирования последней CCl_4, отгонки легких фракций, обессмоливания выделенного маслянистого продукта гумбрином с последующим обезмасливанием осаждением ацетоном из р-ра в C_6H_6. Полученные твердые углеводороды обрабатывались в р-ре петролейного эфира р-ром карбамида в CH_3OH, с последующей вакуум-фильтрацией, в результате чего были отделены твердые *н*-парафины; подобным же образом обработан церезин шахтной нефти. В одном образце озокерита найдено твердых углеводородов (на органич. массу) 52,3%, из них 24,15 *н*-парафинов, и 75,85% изопарафинов и других углеводородов; в другом образце найдено соответственно 19,0; 37,3 и 62,7%; в шахтной нефти— 2,55; 55,35 и 44,45%. Е. П.

23340. Минимальные требования к специальным эталонным бензинам. Проект норм DJN 51632. Май 1955.—(Spezialbenzine. Testbenzine. Mindestanforderungen. Norm-Entwurf Mai 1955, DIN 51632.—), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 4, 251 (нем.)

Эталонный бензин представляет собою высококипящую фракцию бензина, выкипающую в пределах 130—220° и применяемую в качестве р-рителя. Максим. величина остатка при разгонке 10 *мг* на 100 *мл*, а т-ра вспышки по Абель — Пенскому $>21°$. Б. Э.

23341. Испарение и конденсация водно-бензиновых смесей. Ридигер (Verdampfung und Kondensation von Benzin-Wasser-Gemischen. Riediger Bruno), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 3, 151—155 (нем.)

Рассматриваются случаи испарения и конденсации идеальных смесей двух и многих в-в, двух несмешивающихся жидкостей (H_2O и C_6H_6), а также не исследованной ранее системы бензин — вода. Производится расчет линии переменного состава паров и жидкости для этой системы. Приводится проект приближенной диаграммы для произвольных углеводородных смесей. Б. Э.

23342. Опыты по термокаталитическому крекингу газообразных и жидких углеводородов. Шенк, Остерло (Versuche zur katalytisch-thermischen Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Schenk Paul, Osterloh Kurt), Gas- und Wasserfach, 1955, **96**, № 1, 1—8 (нем.)

Приводятся результаты опытов, проведенных на опытно-заводской установке, по каталитич. и термич. крекингу газообразных и жидких углеводородов в присутствии водяного пара (П) и воздуха (В). Крекированию подвергались метан, пропан, пропан-бутановая смесь, пентан и гексан-гептановая смесь, а в качестве катализатора применялся металлич. Ni, осажденный на носителе. Установлено, что каталитич. крекинг пропана (содержание Ni в катализаторе —6,5%) в присутствии П при 910° протекает почти в соответствии с теоретич. ур-нием; содержание в конечном газе CO_2 и особенно CH_4 незначительно, а содержание CO и H_2, теплотворность (Т) и плотность газа практически достигают теоретич. значений. При снижении т-ры до 800° кол-во CO и H_2 в конечном газе уменьшается, CH_4 значительно увеличивается, появляются олефины и остается непрореагировавший пропан; при этом Т возрастает с 3015 до 4710 *ккал/нм*³, а выход снижается с 9,6 до 8,2 *м*³/*м*³. При термич. крекинге (т-ра 800°) суммарный выход H_2 и CO резко снижается и отношение CO : H_2 доходит до 1 : 8, вместо 1 : 3 или 1 : 4 при каталитич. крекинге; образуются также значительные кол-ва CH_4 (38,2%) и олефинов (27,3%). В соответствии с этим Т возрастает до 10 000 *ккал/нм*³ и плотность до 0,606, причем наблюдается появление продуктов конденсации. Опыты, проведенные с пентаном, показали, что увеличение содержания Ni в катализаторе с 5,0 до 10,0% позволяет получить при 850° газ, аналогичный газу, полученному при 950°, с нормальными Т и плотностью. Крекинг гексан-гептановой смеси проходит при более низкой т-ре. Показано, что соответствующим выбором кол-ва В, введенного в реакционную смесь, можно получить газ, содержащий не более 15—20 об.% N_2 и достаточно большое кол-во H_2 (более 45 об. %), с максим. плотностью 0,5—0,55. В зависимости от условий процесса достигается полное или частичное расщепление углеводородного сырья, причем в случае полного расщепления к получаемому газу необходимо добавить соответствующий высококалорийный газ, чтобы получить конечный продукт с теплотворностью обычного городского газа; процесс требует применения высокоактивного катализатора. Газ, полученный при термич. крекинге, ввиду большого содержания олефинов, можно использовать в качестве исходного продукта для хим. переработки. Рассматриваются р-ции углеводородов до C_5 при крекинге с П и В, а также оптимальное соот-

ношение П и В, позволяющее вести процесс без подвода тепла, и свойства получаемых при этом газов. Б. Э.

23343. **Конструктивные особенности современных установок каталитического крекинга. Шерк, Ардерн** (Mechanical design features in catalytic cracking. Shirk R. M., Ardern D. B.), Petrol. Engr., 1954, 26, № 8, C30, C32, C34, C35, C38 (англ.)

В реакторе и регенераторе (Р) крекинг-установки необходимо обеспечить равномерное распределение соответственно углеводородных паров и воздуха по всему сечению аппаратов, причем последние должны иметь устройства для отделения газовых потоков от движущегося катализатора (К). Масса К должна двигаться с одной и той же скоростью, чтобы обеспечить одинаковое время пребывания отдельных зерен в рабочих зонах. Устройство секций отбора паров в реакторе, а также воздухораспределительных устройств и холодильников в Р, существенно изменено. В новой конструкции секции отбора паров диаметр корпуса реактора на уровне отбора увеличен. К верхнему поясу конуса приварен кожух, в который, в свою очередь, вварены опрокинутые желоба; полученная конструкция надежна в работе, так как поток газов во внешней сборной камере обеспечивает одинаковую т-ру кожуха и желобов, предотвращая нарушение швов. Отделяемый газо-паровой поток поступает с обоих концов желобов в кольцевую сборную камеру и выводится из реактора; движение газов и паров в сборной камере должно осуществляться со скоростью, не вызывающей уноса К из реактора. В измененной конструкции воздухораспределителя в Р катализатор проходит через большое число трубок, равномерно размещенных в вогнутом днище, причем трубки для воздуха чередуются с трубками для К. Каждая трубка для К снабжена решетчатым колпачком, предохраняющим трубку от закупорки кусками изоляции и т. п. На трубки, подающие воздух, насажены колпачки с большим кол-вом щелей. Между верхним днищем Р и расположенным ниже слоем К имеется достаточного размера камера, обеспечивающая равномерное распределение воздуха по всем трубкам без нарушения потока К. Охлаждающие змеевики Р служат для охлаждения К между зонами сжигания и предотвращают его перегрев, ведущий к снижению активности. Они повышают эксплуатационную гибкость установки, позволяя использовать избыточное тепло выжигания кокса для получения водяного пара. И. А.

23344. **Опытно-лабораторная установка каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Маршалл, Аскинс** (Fluid-bed catalytic cracking unit. Marshall J. A., Askins J. W.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 7, 1603—1608 (англ.)

Для изучения условий крекинга различного сырья и испытания катализаторов сконструирована опытно-лабор. установка производительностью по сырью 1—2,5 *л* в 1 час с реактором, представляющим собой трубу из нержавеющей стали диам. 50 *мм* и высотой 1830 *мм*. Для испытания требуется всего 1,3—2 *л* сырья. Условия процесса могут изменяться в пределах: весовая скорость подачи сырья на катализатор 0,5—24 $час^{-1}$; отношение катализатор : сырье 2,7—22; давление в реакторе 0,35—1,75 *ат*, т-ра до 540°. Установка, помимо реактора, состоит из: бункера свежего катализатора, регенератора, сырьевой секции, системы улавливания жидких продуктов крекинга и др. Катализатор подается воздухом из бункера через сетчатый фильтр в регенератор, служащий также запасной емкостью, откуда азотом передавливается в реактор. Сырье подается шестеренчатым насосом через 2 последовательно включенных нагревателя в нижнюю часть реактора, где оно проходит восходящим потоком через слой катализатора. Отработанный катализатор через отпарную секцию выводится снизу реактора. Продукты крекинга, пройдя через сетчатый фильтр, конденсируются в 2 холодильниках (водяном и рассольном). Жидкие продукты собираются в приемнике, а газы направляются через газовый счетчик и пробоотборник, после чего выводятся в атмосферу. Установка широко оснащена контрольно-измерительной аппаратурой. Параллельные испытания на описанной опытно-лабор. и на промышленной установках показали весьма близкое совпадение полученных результатов. И. А.

23345. **Процесс «рексформинг» для получения бензинов с октановым числом выше 100. Грот, Хензель, Стерба** (Rexforming for octanes over 100. Crote H. W., Haensel V., Sterba M. J.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 4, 116—120 (англ.)

Описывается новый процесс каталитич. реформинга (Р), предназначаемый для получения автобензинов с октановым числом (ОЧ) выше 100. Сырье — низкооктановый бензин прямой гонки поступает в колонну предварительной ректификации, где разделяется на легкую, среднюю и тяжелую фракции (Ф); средняя Ф направляется в реакционную секцию, аналогичную реакционным секциям обычных установок каталитич. Р. Из реакционной секции поток поступает в сепаратор, в котором отделяется богатый H_2 газ, возвращаемый в реакционную секцию. Жидкий продукт из сепаратора направляется в стабилизатор, откуда стабильный продукт поступает в экстракционную колонну, где разделяется на низкооктановую и высокооктановую Ф. Низкооктановая Ф, состоящая из высококипящих неароматич. углеводородов, возвращается на смешение с сырьем и снова проходит через реакционную секцию для повышения ОЧ. Высокооктановая Ф, содержащая ароматич. и низкокипящие неароматич. углеводороды, сравнительно лучше растворимые в р-рителе, поступает в смеси с последним в отпарную колонну, где отделяется от р-рителя, возвращаемого в экстракционную колонну. Сырье Р в основном, состоит из парафиновых и нафтеновых углеводородов и лишь незначительного кол-ва ароматич. углеводородов. В описываемом процессе нафтеновые углеводороды дегидрируются, превращаясь в ароматич. углеводороды, а парафиновые углеводороды подвергаются изомеризации, гидрокрекингу и дегидроциклизации; скорость р-ции дегидроциклизации быстро снижается по мере повышения в зоне р-ции конц-ии ароматич. углеводородов, что устанавливает предел повышения ОЧ при обычном Р за один проход. Предложенный процесс рексформинга с выделением из продуктов р-ции путем избирательного растворения низкооктановых парафиновых углеводородов и возвращением их в зону р-ции позволяет значительно повысить ОЧ конечного продукта Р. Л. Е.

23346. **Получение чистых углеводородов гидрированием кислородсодержащих соединений. Ланда, Мостецкий** (Die Herstellung von reinen Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Landa S., Mostecky J.), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 36, 58—63 (нем.)

Проведено гидрирование первичных, вторичных, третичных алифатич. спиртов, кетонов, сложных эфиров, ангидридов к-т над WS_2 с целью получения чистых углеводородов. В качестве катализаторов использовались: катализатор 5058, служащий для рафинации топлив при синтезе; WS_2, полученный восстановлением $(NH_4)_2WS_4$ в толуоле при 200—250 *ат* и 250—320°; $(NH_4)_2WS_4$ как таковой (в автоклавах из него образуется WS_2). Гидрирование проводилось без р-рителя с 13—40% катализатора при 300—350° во вращающемся автоклаве в продолжение 10—60 мин. при исходном давл. 76—122 *ат*. В выбранных оптимальных условиях гидрирования для каждого продукта, установленных предварительными опытами, непредельные

и ароматич. углеводороды не гидрируются. Получаемые углеводороды с выходом 64—100% (в среднем 90—95%) после разгонки и пропуска через небольшой слой силикагеля имели физ.-хим. константы, отвечающие чистым соединениям. Б. Э.

23347. Гидрогенизация и гидрогенизационное разложение. Атвуд (Hydrogenation and hydrogenolysis. Atwood Kenton), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 9, 1976—1998 (англ.)

Обзор журнальной и патентной литературы по различным гидрогенизационным процессам: синтезу углеводородов и кислородных органич. соединений из CO и H_2; гидрогенизации жиров и масел; гидрированию ацетиленовых углеводородов и их производных; гидрогенизационной очистке и деструктивной гидрогенизации нефтепродуктов; гидрогенизации углей, а также по изучению кинетики и механизма каталитич. гидрогенизации соединений различных типов. Библ. 458 назв. И. А.

23348. Использование карбидного ила при получении деэмульгатора НЧК. Герман А., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 13—14

В лабор., а затем в заводских условиях проведены опыты по нейтр-ции черного контакта карбидным илом, содержащим 68% CaO, с целью получения деэмульгатора НЧК. Нейтр-ция гудрона, предварительно освобожденного от основной массы серной к-ты, осуществлялась рабочим р-ром, содержащим 15% $Ca(OH)_2$. Промышленная партия НЧК, полученная таким путем, не уступала по качеству обычному кальциевому деэмульгатору. Использование карбидного ила имеет ряд преимуществ перед другими нейтрализующими агентами. Б. Э.

23349. Оценка распылительных форсунок для промывки и охлаждения газа. Клима, Витвера (Zhodnocení rozprašovacích trysek pro praní a chlazení plynu. Klíma J., Vitvera J.), Paliva, 1955, 35, № 2, 34—40 (чеш.; рез. русс., нем.)

В целях унификации систем и конструкций распылительных форсунок (Ф), применяемых на чехословацких газовых з-дах для охлаждения и промывки газа, были проведены испытания 7 типов таких Ф на спец. стенде, где определялись: размеры капель распыляемой жидкости (методом прямого фотографирования капель), распределение капель по сечению струи, угол конуса струи, уд. расход жидкости; в качестве распылительной жидкости служила вода, а все наблюдения велись под давлением воды 1, 2 и 3 *ати*. Найдены зависимости по всем изучавшимся параметрам для Ф исследованных типов, на основании чего сделаны выводы об эффективности их работы; оптимальные показатели получены для Ф с тангенциальным подводом воды. Приведены схемы конструкции с размерами деталей изученных Ф, указано на необходимость стандартизации их конструкций. К. З.

23350. Содержание фосфористого водорода и сероводорода в сыром ацетилене при различных условиях его получения. Хаузер (Phosphorwasserstoff- u. Schwefelwasserstoffgehalt von Rohacetylen bei verschiedenen Entwicklungsbedingungen. Hauser Oscar), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. österr., 1954, 8, № 2, 31—33 (нем.)

Исследовалось влияние т-ры, достигаемой при взаимодействии воды с карбидом кальция в процессе получения C_2H_2 на содержание в сыром продукте PH_3 и H_2S. Показано, что с повышением т-ры от 50 до 114° содержание PH_3 в сыром ацетилене снижается с 0,035 до 0,008%, а содержание H_2S повышается с 0,036 до 0,16%. Кроме того, при более высоких т-рах наблюдается полимеризация C_2H_2 с образованием смолистых продуктов. Поэтому получение C_2H_2 необходимо вести в аппаратуре, обеспечивающей возможно большую степень охлаждения; с этой точки зрения рассматривается целесообразность применения аппаратов различного типа. Б. Э.

23351. Интенсификация сжигания газов. Корнеев В. Л., Хзмалян Д. М., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 4, 131—135

Приводятся результаты испытания 3-х типов горелок: с решеткой, с неравномерным распределением смеси по сечению и с решеткой для центральной части потока, разработанных с целью интенсификации сжигания газов. Б. Э.

23352. Расчетное определение температуры конца кипения смесей легких нефтепродуктов. Стэнли, Пингри (Prediction of ASTM end points of blended light petroleum products. Stanley Maurice E., Pingrey Gwendolyn D.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 10, 2182—2185 (англ.)

Разработано расчетное определение т-ры конца кипения (ТКК) смесей легких нефтепродуктов, основанное на эксперим. исследованиях фракционного состава 108 смесей, составленных из 13 различных топлив, сильно различающихся по фракционному составу (т-ры начала кипения от 32 до 167°, конца кипения от 124 до 265°). Составлены таблицы, позволяющие вычислить ТКК топливной смеси, если известны разность ТКК обоих компонентов, процентное содержание более тяжелого компонента и разность между ТКК и т-рой отгонки 90% более тяжелого компонента. В 11 случаях (из 108) расчетная ТКК смеси оказалась выше, чем у обоих компонентов, что полностью совпало, однако, с эксперим. данными. Средняя ошибка при расчетном определении $\pm 2°$. Для многокомпонентных смесей расчет ведут постепенно: сначала определяют т-ру ТКК смеси 2 наиболее легких компонентов, затем по одному добавляют более тяжелые компоненты в последовательности повышения ТКК. Изучение влияния бутанов и пентанов на ТКК бензинов показало, что добавка 1% бутанов (при содержании их в смеси до 15%) снижает ТКК смеси на 0,14°, а добавка 1% пентанов (при содержании последних до 50%) — на 1,56°. Средняя ошибка расчетного определения ТКК смесей бутанами и пентанами составляет, соответственно, 1,5 и 2,0°. И. А.

23353. Определение качества газа. Меллорс (Gas quality measurement. Mellors H.), Gas World, 1955, 141, № 3684, 842—847 (англ.)

Приводятся пределы точности показаний приборов, применяемых в Англии для определения теплотворности, уд. веса и содержания H_2S в горючих газах, и рассматриваются условия, от которых зависит точность показаний этих приборов. В. К.

23354. Испытание нефтяных углеводородов. Определение содержания воды в нефтепродуктах по методу Фишера. Проект норм DIN 51777. Июль 1955. Вагнер (Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen. Bestimmung des Wassergehaltes von Mineralölen nach Karl Fischer. Norm-Entwurf Juli 1955, DIN 51777. Wagner Helmut), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 7, 497—499 (нем.)

Метод предназначен для определения небольших кол-в как растворенной, так и эмульсионной воды во всех нефтепродуктах, применяемых спиртах и их смесях, и состоит из двух вариантов: прямого определения воды с применением р-ра Фишера и косвенного, основанного на азеотропной перегонке воды с последующим титрованием р-ром Фишера. Ошибка определения составляет: при содержании воды до 0,01% — $\pm 0,001\%$ для одного экспериментатора и одного и того же прибора и $\pm 0,002\%$ для разных экспериментаторов и разных приборов; при содержании воды от 0,01 до 0,1% соответственно $\pm 0,005$ и $-\pm 0,01$, при содержании воды $>0,1\% \pm 0,05$ и $\pm 0,1\%$. Б. Э.

23355. Индивидуальный углеводородный состав бензинов нефтей Ферганской долины. Ходжаев Г., Ибрагимов А. П., Изв. АН УзССР, 1955, № 8, 43—50 (рез. узб.)

Бензиновая фракция (Ф) 56—175° из южно-аламышикской нефти (Ферганская долина), имевшая d_4^{20} 0,7601; n_D^{20} 1,4272 и содержавшая 22,7% ароматич. соединений, подвергнута хроматографич. адсорбции на силикагеле (с диаметром зерна 1 *мм* и меньше). Выделенные ароматич. углеводороды разогнаны при атмосферном давлении на колонке в 30 теоретич. тарелок на 10 Ф в пределах 61,6—175,4°. В Ф 79,6—80,6° путем нитрования было найдено 1,0% C_6H_6 (на бензин); к остальным Ф было применено окисление р-ром перманганата калия. Разделение и определение кол-ва индивидуальных ароматич. к-т производилось по предложенной авторами методике (ДАН УзССР, 1952, **10**, 29). Найдены (кроме C_6H_6) следующие углеводороды в вес.% на бензиновую Ф 56—175°: толуол 5,5; этилбензол 0,3; *п*-ксилол 3,2; *м*-ксилол 4,3; *о*-ксилол 1,9; *н*-пропилбензол 0,1; 1,3-, 1,4-, и 1,2-метилэтилбензолы 0,6, 0,7 и 1,2 соответственно; 1,3,5- и 1,2,4-триметилбензолы 1,2 и 2,0 соответственно; изобутилбензол и *втор*-бутилбензол 0,2; 1-метил-2-изопропилбензол 0,1. Ф 150—175° содержит, главным образом, трехзамещенные ароматич. углеводороды с короткими боковыми цепями и лишь незначительное кол-во моно- и дизамещенной ароматики с длинными боковыми цепями. Е. П.

23356. Определение потерь топлива от испарения методом непосредственного сравнения образцов. Путьковская С. С., Тихонов Н. И., Нефт. х-во, 1955, № 9, 78—82

Приведены результаты лабор. проверки определения потерь при испарении 14 образцов авиабензина Б-100/130, топлива Т-1 и их смесей методом непосредственного сравнения образцов, разработанным Валявским (Валявский П. В., Диденко Е. К. Борьба с потерями светлых нефтепродуктов, ОНТИ НКТП СССР, 1937). Метод состоит в сравнении потерь от испарения образцов топлива до и после транспортно-складских операций (перевозка, перекачка, хранение), проводимом в строго определенных условиях параллельного испарения при нагревании под вакуумом испытуемых топлив. Определение считают законченным в момент, когда скорость испарения исходного и конечного образцов топлив становится одинаковой, а разница в весе обоих образцов — постоянной. Искомые потери определяют по ф-ле: $x = a - b/(1 - b/100)$, где: a — потери из колбы с исходным образцом топлива, в вес. %, b — то же из колбы с конечным образцом топлива. Величина a определяется по ф-ле: $a = [(Q_{0_1} + \Sigma_{g_1} - Q_1/P_{0_1})100]$, где Q_{0_1} — вес колбочки с исходной пробой топлива до испытания, Q_1 — вес колбочки с исходной пробой топлива после испытания, Σ_{g_1} — вес пемзы, добавленной в колбочку для равномерного кипения, P_{0_1} — навеска топлива. Величина b определяется также по последней ф-ле, куда подставляются значения указанных величин для колбочки с конечной пробой. Абсолютная ошибка при пользовании методом по сравнению с фактич. потерями топлив от испарения не превышает 0,08%. Дается схема прибора и некоторые конструктивные изменения его, внесенные авторами; последние позволяют получать удовлетворительные результаты на топливах широкого фракционного состава. Е. К.

23357. Получение осевых масел из девонских нефтей. Гольдберг Д., Черек И., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 6—7

В лабор. условиях исследовалась возможность получения осевых масел депарафинизацией (Д) дистиллата (350—500°), полученного из девонской нефти. Д проводилась при разбавлении р-рителем, состоящим из 35% бензола, 35% толуола и 30% ацетона, в соотношении 1 : 3, при т-ре —18°. Полученное масло имело т-ру застывания —11° (с 1% депрессора АзНИИ минус 25°), а по остальным константам полностью отвечало ГОСТ 610—48 на осевое масло «Л». На заводской установке, где Д осуществляется при —25, —30°, можно получить дистиллат с т-рой застывания, отвечающей технич. требованиям (—15°). Б. Э.

23358. Получение автотракторных трансмиссионных масел из девонских нефтей. Гольдберг Д., Черек И., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 3—6

Исследовалась возможность получения трансмиссионного автотракторного масла «Л» из девонских нефтей, с использованием полупродуктов и отходов масляного произ-ва. Произ-во такого масла может быть осуществлено по следующим вариантам: 1) смешение остаточного экстракта с депарафинированным (Д) рафинатом (350—500°) в соотношении 87 : 13 с добавлением 1% депрессора, 2) смешение остаточного экстракта с Д дистиллатом (350—500°) с добавлением 1% депрессора, 3) депарафинирование деасфальтированного гудрона; 4) смешение Д деасфальтированного гудрона с Д дистиллатом в соотношении 60 : 40. Б. Э.

23359. Перспективы развития синтетических смазочных масел. Бономо (The future and synthetic lubricants. Bonomo Mark), Colorado Engr, 1955, **51**, № 4, 18—19, 54 (англ.)

Развитие произ-ва и применения синтетич. смазочных масел (ССМ), помимо прочих причин, тесно связано с необходимостью располагать производственной базой масел, не связанной с источниками нефтяного сырья и причинами конъюнктурного характера, а также необходимостью удовлетворять все возрастающие требования к смазочным маслам со стороны авиадвигателей, обеспечивая работу при высоких т-рах, высоких давлениях, в тяжелых климатич. условиях и пр.; смазочные масла нефтяного происхождения этим требованиям удовлетворить не могут. ССМ отличаются незначительной испаряемостью при высоких т-рах, низкой вязкостью при пониженных т-рах и отличными вязкостно-температурными свойствами; они работоспособны в широком температурном интервале от —20° до 200° и выше. Стоимость произ-ва ССМ в настоящее время выше стоимости масел нефтяного происхождения, однако в целом ряде случаев ССМ незаменимы. Разгонкой нефтяных масел на узкие фракции и компаундированием последних с небольшими кол-вами некоторых хим. в-в можно получить смазочные масла более высокого качества, чем некомпаундированные масла. Правильный подбор и применение новых смазочных масел требует учета всего комплекса их свойств: жидкостных (вязкость, изменение индекса вязкости, текучесть), высокотемпературных характеристик (летучесть, термич. стабильность), стабильности к окислению, возможности гидролиза, растворимости в различных р-рителях, воспламеняемости и др. ССМ принадлежат к различным классам органич. и металлоорганич. соединений, к которым, в основном, могут быть отнесены: полиэфиры, диэфиры гликолей с двухосновными к-тами алифатич. и ароматич. рядов, эфиры кремневой к-ты и триэфиры фосфорной к-ты, F и Cl-содержащие соединения, силиконы, углеводороды и др. Каждый из перечисленных классов соединений характеризуется своими отличительными свойствами, которые в сочетании со смазывающим действием определяют, в основном, перспективы его применения: силиконы невоспламеняемы, эфиры имеют высокую т-ру вспышки, фтороуглероды термич. стабильны и т. д. Е. К.

23360. Новый смазочный материал — сернистый молибден. **Винеалл** (A new lubricant molybdenum disulphide. Vineall G. J. C.), Motor (London), 1955, **107,** № 2785, 827—829 (англ.)

Разнообразные смазочные материалы, содержащие MoS_2, применяются для смазки в тех случаях, когда обычные смазочные материалы не дают удовлетворительных результатов (в условиях больших нагрузок и высоких т-р). MoS_2 в синтетич. и силиконовых маслах имеет применение для спец. механизмов, таких как газовые турбины, управляемые снаряды и т. п. В последнее время «молибденизированные» масла различного типа входят в употребление для смазки моторов и различных частей автомашин, в особенности, на больших скоростях и при высоких нагрузках. Е. П.

23361. Сернистый молибден как смазочный материал. **Зонтаг** (Il bisolfuro di molibdeno come lubrificante industriale. Sonntag Alfred), Macchine 1955, **10,** № 4, 331—337 (итал.)

Рассматриваются свойства MoS_2 и применение его в качестве смазочного материала. Опыт применения товарного продукта «Моликот», содержащего 70% MoS_2, минер. масло и стабилизирующие добавки, для смазки подшипников различных механизмов показал значительное понижение при этом коэфф. трения. Моликот» можно применять при работе на больших скоростях и при нагрузках до 28 000 *кГ/см²*. Описаны различные типы смазочных материалов, содержащих MoS_2, способы нанесения их на трущиеся поверхности, а также перечислены области применения MoS_2. Е. П.

23362. Новый вид смазочного материала с двусернистым молибденом. **Чантер** (Neuartige Schmiermittel (Molykote) mit Molybdän Disulfid. Tschanter E.), Draht, 1954, **5,** № 9, 351—352 (нем.)

Дается характеристика нового вида смазки «моликот», представляющей собою смазочные материалы на основе MoS_2, способные обеспечить надежную смазку в интервале т-р от —70 до 400°. Смазка может применяться в виде сухого порошка, пасты (70% сухого порошка, 25% легкого минер. масла и 5% стабилизатора) и колл. суспензии. Приводятся примеры, показывающие эффект использования смазки при волочении проволоки. Б. Э.

23363 П. Процесс и аппаратура для отделения катализатора от газообразных продуктов реакции. **Бланд** (Process and apparatus for catalyst vapor disengagement. Bland Rophie E.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2704739, 22.03.55

Усовершенствован процесс превращения углеводородов, в котором гранулированный контактный материал (КМ) последовательно поступает в виде плотной движущейся самотеком массы в реакционную зону, из которой вместе с КМ выходят образовавшиеся газообразные углеводороды, а затем в разделительную зону (РЗ), в которой газообразные продукты р-ции отделяются от КМ. Последний, а также и газообразные продукты р-ции переводятся между упомянутыми зонами в множество параллельных потоков, выводимых (выгружаемых) на общем промежуточном уровне внутри РЗ. Предлагаемое усовершенствование состоит в прохождении дополнительных потоков КМ на нижней части реакционной зоны до 2-го общего уровня разгрузки, значительно выше общего промежуточного уровня, причем относительные размеры упомянутых потоков и дополнительных потоков таковы, что значительно большая часть газообразных продуктов р-ции уводится в упомянутые потоки и значительно меньшее кол-во их переводится в дополнительные потоки; выгрузке КМ снизу РЗ и выгрузке отделенных в РЗ газообразных продуктов выше 2-го общего уровня выгрузки. Кол-во газообразных продуктов р-ции, переведенных в дополнительные потоки КМ, настолько мало, что общее кол-во газа, освобожденного от КМ в области, непосредственно окружающей нижние части дополнительных потоков, недостаточно для того, чтобы вызвать сколько-нибудь значительное включение КМ в газообразные продукты, выгружаемые из РЗ. Г. М.

23364 П. Конверсия углеводородов (Hydrocarbon conversion) [Hydrocarbon Research Inc.]. Австрак. пат. № 162237, 21.04.55 (англ.)

Процесс крекинга тяжелых углеводородов в более легкие, в том числе бензины, осуществляемый путем пропуска сырья через массу твердых частиц, на которых при этом отлагается углерод, удаляемый затем регенерирующим газом (РГ), состоит в том, что эта масса поддерживается в зонах конверсии и регенерации в псевдоожиженном состоянии под давл. 10—55 *ат*. РГ, подающийся в регенерационную зону и состоящий в основном из водяного пара и O_2 (степень чистоты O_2 не менее 90 об.%) в молярном отношении от 1,5 : 1 до 5 : 1, обеспечивает удаление углеродистых отложений, превращая их при 870—1370° в газы регенерации, содержащие значительные кол-ва H_2 и CO. Эти газы проходят через часть твердых частиц в зону конверсии, куда одновременно и непрерывно впрыскивается углеводородное сырье, причем поддерживается т-ра 455—595° и парц. давление H_2 2,5—14 *ат*. Затем удаляют смесь из зоны конверсии и контактируют часть массы твердых частиц, находившейся под ее (смеси) действием, с регенерирующим газом, после чего регенерированный твердый материал вновь подвергают контактированию со смесью продуктивных газов регенерации и углеводородного сырья. Г. М.

23365 П. Каталитическое обессеривание нефтяных углеводородов. **Портер, Норткотт** (Catalytic desulphurization of petroleum hydrocarbons. Porter F. W. B., Northcott R. P.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd.]. Англ. пат. 697226, 16.09.53

Тракторный керосин, полученный путем смешения, очищается от S-соединений путем пропуска над катализатором дегидрогенизации-гидрогенизации, стойким к органич. соединениям S, совместно с рециркулирующим H_2 при т-ре и давлении, способствующих превращению значительной части S топлива в H_2S и получению смеси газов, богатой H_2 и возвращаемой в реакционную зону, где должно поддерживаться достаточное парц. давление H_2. Катализатор обладает способностью дегидрировать нафтены до ароматич. углеводородов и одновременно превращать органич. связанную S в H_2S; он подбирается из сульфидов и окислов элементов VI группы периодической системы, применяемых отдельно (Cr_2O_3, WS_2), или в смеси (WS_2, таблетированный с NiS), в виде соединений ($CoMoO_4$, $CoMoS_4$) или нанесенными на пористый носитель (природный или обработанный боксит, кизельгур, глинозем). Наиболее подходящий катализатор $CoMoO_4$, нанесенный на глинозем. Условия работы: т-ра 370—430°, давл. 3,5—15,5 *ат*. Процесс пригоден для очистки смеси керосинового экстракта ароматич. характера с керосином и лигроином, либо без последнего или смеси фракций каталитич. крекинга, керосина и лигроина. Напр., смесь (в об.%) 41 экстракта от очистки керосина SO_2, 33 керосина и 26 лигроина обрабатывается при 415 и давл. 7 *ат* над $CoMoO_4$, нанесенным на глинозем, с рециркуляцией образующегося газа, содержание S в топливе снизилось при этом с 0,544 до 0,05%. Е. С.

23366 П. Получение дистиллатных масел и кокса путем конверсии углеводородного сырья (Process of converting hydrocarbon materials containing distellable and nondistillable hydrocarbon constituents into distillate oils and coke) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 720612, 22.12.54 [Petroleum, 1955, **18,** № 6, 231 (англ.)]

Описывается метод превращения углеводородного сырья путем перегонки в масла типа дистиллатных и тяжелый остаток. Последний подвергается жидкофазной термич. обработке в присутствии добавленных мелкораздробленных твердых тел, при этом образуются дистиллатные масла и кокс. Шлам удаляется, а твердые частицы, содержащие кокс, и жидкость разделяются, последняя возвращается в зону перегонки. Г. М.

23367 П. Способ получения горючих газов и жидкого топлива. Грехэм, Льюис, Тейлор (Sätt att framställa heta gaser jämte bränsleolja och medel för förfaringssättets utförande. Graham R., Lewis A., Taylor R. P.) [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd.]. Швед. пат. 147329, 19.10.54

Способ получения горючих газов отличается тем, что в печи или другом аналогичном аппарате сжигают нефтяные остатки с зольностью до 0,005 вес.% и вязкостью при 38° до 26 *cст*, не содержащие S-соединений. Процесс ведется в присутствии фосфорных соединений: фосфорного ангидрида, мета-, орто-, пирофосфорных к-т либо других, не содержащих металлов органич. соединений фосфора или их окисленных производных. С. Г.

23368 П. Получение водорода каталитическим восстановлением водяного пара углеводородами. Картон, Гослен (Perfectionnements aux procédés de fabrication d'hydrogène par réduction catalytique de la vapeur d'eau moyen d'hydrocarbures. Carton F., Gosselin A.). Франц. пат. 1073309, 23.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 937 (франц.)]

В ряде последовательно расположенных точек реактора постепенно вводят первичную смесь, содержащую углеводород, подогретый до т-ры, близкой к т-ре пиролиза, во вторичную жидкость, доведенную до такой высокой т-ры, чтобы после смешения весь поток приобрел т-ру, превосходящую т-ру взаимодействия углерода с водяным паром. Окисление углеводородов осуществляется либо одним водяным паром, либо в смеси его с газами, содержащими CO_2 и O_2. Г. М.

23369 П. Процесс и аппаратура для производства богатого газа, содержащего CO и H_2 (Procédé et installation pour la production de gaz riches, contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogéne) [Heinrick Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1073523, 27.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1175 (франц.)]

Жидкое топливо вводится в реакционную камеру отдельно от O_2 в виде весьма тонкого слоя (жидкостной пленки). Потоки O_2 направлены против каждой из 2 поверхностей жидкостной пленки; причем эти потоки обладают интенсивностью и определенным углом падения. Образуется гомог. смесь тонкораспыленных капель жидкости и O_2, которая претерпевает экзотермич. р-цию. Г. М.

23370 П. Газовая сажа (Carbon black) [Columbian Carbon Co.]. Англ. пат. № 722869, 02.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 209 (англ.)]

Газовая сажа получается при распылении жидких углеводородов (У) (впрыск вверх) в 1-й зоне печи, подвергающейся интенсивному нагреву лучистым телом от сжигания горючих газов вокруг этой зоны в присутствии O_2, в результате чего здесь происходит пиролиз углеводородного сырья. Частичное сгорание У имеет место во 2-й зоне, находящейся над 1-й, причем образуется сильно светящееся пламя, излучающее тепло в 1-ю зону, а У разлагаются во 2-й зоне с образованием суспензии газовой сажи, которая удаляется и разделяется. Г. М.

23371 П. Генератор газа с горелкой для тяжелых жидких горючих (Gasogène éventuellement combiné à un blûleur, pour hydrocarbures liquides lourds) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1073955, 30.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 747 (франц.)]

Горючее подводится к распылителю, пульверизующему жидкость с помощью воздуха при низком давлении так, что частицы горючего имеют в диам. <100 μ. Имеется также газификатор, внешняя поверхность которого нагревается по крайней мере частично пламенем, а в некоторых случаях газами сгорания горелки. Горючее вводится и газифицируется в газификаторе без добавки воздуха; полученный газ подводится к горелке. Г. М.

23372 П. Аппаратура и способ перевозки на кораблях и хранения летучих углеводородов. Моррисон (Apparatus and method for shipping and storing volatile hydrocarbons. Morrison Willard L.) [Union Stock Yards and Transit Co.]. Пат. США 2705406, 5.04.55

Способ сжижения природного газа заключается в охлаждении исходного газа, поступающего из скважин с забойным давлением, теплообменом с охлаждающим агентом в отдельном замкнутом цикле; расширении охлажд. газа в рабочей зоне, в результате чего происходит дальнейшее снижение т-ры и сжижение газа; выделении сжиженного газа. Холод испаряющегося газа используется для дополнительного охлаждения исходного газа на пути к рабочей зоне, после чего испарившийся газ сжимается до давления исходного газа, смешивается с последним и полученная смесь поступает в цикл для дальнейшего расширения и сжижения. Дана аппаратурная схема. В. К.

23373 П. Синтез углеводородов и катализатор для этого процесса. Кершенбаум, Керби (Hydrocarbon synthesis and catalyst therefor. Kirshenbaum Isidor, Kearby Kenneth K.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2686196, 10.08.54

Предлагается усовершенствованный процесс получения ценных продуктов р-ции между CO и H_2, осуществляемой в присутствии Fe-катализатора. CO и H_2, взятые в пропорции, подходящей для синтеза, контактируют в условиях, обеспечивающих получение жидких углеводородов, с катализатором, состоящим, в основном, из смеси восстановленных солей $ZnCO_3$ (большей части), $FeCO_3$ (меньшей части) и такого кол-ва соединения K, которое промотирует р-цию. Е. П.

23374 П. Улучшение воспламеняемости дизельных топлив. Пфирман (Verbesserung der Zündwilligkeit von Dieselölen. Pfirrmann Theodor Wilhelm) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 907840, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11344 (нем.)]

Для улучшения вспышки трудновоспламеняющихся, бедных H_2 дизельных топлив применяют продукты, содержащие большое кол-во H_2 и кипящие в пределах т-р, характерных для дизельных топлив. Эти продукты получают при гидрировании CO в присутствии Fe-катализаторов с последующим гидрированием (без крекинга) под давлением. В. У.

23375 П. Способ получения побочных продуктов реакции при гидрировании окиси углерода. Заутер (Verfahren zur Gewinnung der bei der Kohlenoxydhydrierung aufallenden Reaktionsprodukte. Sauter Erwin). Пат. ГДР 8572, 18.11.54

Предлагается способ получения побочных газообразных продуктов р-ции, образующихся при гидрировании окиси углерода, в частности над Fe-контактами при высоком давлении, с помощью промывочных жидкостей. Способ заключается в том, что CO_2 обычным путем отмывается водой под давлением и полученный водн. р-р промывается маслом для удаления растворившихся при этом газообразных углеводородов, до того как CO_2 путем снижения давления или нагревания будет

переведен в свободное состояние. Вымывание маслом газообразных углеводородов ведется под давлением, а растворившаяся при этом CO_2 удаляется из масла последующей промывкой водой. После этого газообразные продукты отгоняются от масла. Получаемые газы, а также промывочные вода и масло могут быть полностью или частично снова возвращены в цикл. Б. Э.

23376 П. Синтез углеводородов в присутствии катализатора — спекшейся в атмосфере водорода золы сернистых металлов. Маттокс, Бакман (Process for the synthesis of hydrocarbons employing a hydrogen-sintered pyrites ash. Mattox William J., Buchmann Fred J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2708674, 17.05.55

Предлагается метод синтеза углеводородов и окисленных органич. соединений путем контактирования синтез-газа, содержащего H_2 и CO в соотношении от 0,8 до 2 молей H_2 на 1 моль CO, с катализатором в псевдоожиженном состоянии, в условиях т-ры и давления, обеспечивающих процесс синтеза. Катализатор готовится путем добавления к мелкодисперсной золе сернистых металлов в качестве промотора щелочно-металлич. соединения в кол-ве 3—10 вес.%, считая на K_2O, с последующей обработкой указанной золы сернистых металлов водородом при т-ре 400—490° в течение 16,75 часа. Далее зола обрабатывается H_2 в течение 3,5 час. при т-ре спекания порядка 650—870° и охлаждается в неокислительной атмосфере. Контактирование синтез-газа в течение достаточного периода времени с катализатором, приготовленным описанным способом, приводит к образованию в качестве продуктов р-ции жидких при нормальных условиях углеводородов и кислородсодержащих органич. соединений. Приведена схема установки. Л. Е.

23377 П. Добавка к топливу для двигателей (Zusatzmittel zum Treibstoff von Brennkraftmaschinen und Treibstoffe mit diesem zusatzmittel) [Antol-Mineralöl G. m. b. H.]. Австр. пат. 177595, 10.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11098 (нем.)]

Предложена добавка к моторному топливу, состоящая из 5—10 вес.% жирной к-ты и (или) по крайней мере одного сложного эфира многоатомного спирта, особенно глицеринового эфира жирной к-ты, 5—10 вес.% эфира алифатич. спирта с низшими к-тами алифатич. ряда, в частности, эфира уксусной к-ты и ~0,5—1,0 вес.% ингибитора коррозии. В качестве такового рекомендуется маслорастворимая щел.-зем. соль фенилжирной к-ты, напр. фенилстеарат щел.-зем. металла, растворенный в очищ. минер. масле. Присадка добавляется к топливу в кол-ве 2—10 об.% и применяется для дизельного и карбюраторного топлив, а также, благодаря своему очищающему и антикоррозийному действию, для смесей в двухтактных двигателях. П. К.

23378 П. Растворители для ингибиторов бензина. Стрикленд (Solvents for gasoline inhibitors. Strickland Barney R.) [Standard Oil Dvelopment Co.]. Канад. пат. 507633, 23.11.54

Предложены р-ры ингибиторов, состоящие из ингибитора окисления моторного бензина 2,4,6-триалкилфенола, N,N'-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамина или *н*-бутил-*n*-аминафенола и р-рителя — толуол или диоксан. Предложен также состав моторного топлива, включающий моторный бензин, ингибитор окисления из 2,4,6-триалкилфенолов и диоксан. Н. К.

23379 П. Способ повышения антидетонационных свойств бензина, полученного при гидрировании окиси углерода (Procédé pour accroitre le pouvoir antidétonant de l'essence produite par hydrogénation de l'oxyde de carbone) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1073775, 29.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 939 (франц.)]

Бензин очищают путем контактирования с гидросиликатом Al предпочтительно при 300—350°. Углистые отложения, образовавшиеся на контактной массе, периодически удаляют обычным способом сжиганием при 450—550° в присутствии паров воды. Е. П.

23380 П. Топливо для двигателей внутреннего сгорания (Fuels for internal combustion engines) [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd.]. Инд. пат. 49769, 17.12.53

Предложено моторное топливо с добавкой небольшого кол-ва соединения с ф-лой MR_2, где M — Fe или Ni, а R — радикал циклопентадиенил. Е. П.

23381 П. Моторные топлива. Херст, Хауэлл (Motor fuels. Herst Walter A., Howell William C., Jr.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 500207, 23.02.54

Патентуется авиабензин, имеющий улучшенные свойства на богатой смеси и содержащий от 1 до 40 вес.% полиалкилбензолов, более 94 вес.% которых составляют алкилбензолы с боковыми цепями, расположенными в несмежных положениях, и менее 6 вес.% — алкилбензолы со смежными боковыми цепями. Имеются в виду соответственно *м*-, *n*- и *о*-ксилолы. Е. П.

23382 П. N-метилфенилендиамины как присадки на богатых смесях. Файри, Мак-Лафлин (N-methylated phenylene diamines as rich mixture additives. Firey Joseph C., McLaughlin Edward J.) [California Research Corp.]. Пат. США 2676093, 20.04.54

Патентуется топливо для моторов с искровым зажиганием, состоящее из углеводородов, кипящих в пределах, характерных для бензина, практически свободных от смолообразующих компонентов (определяется по методам ASTMD 381-49 и ASTMD 873-49 и нормируется в кол-ве менее 6 *мг* фактических смол на 100 *мл*), содержащих около 1,6 *мл* ТЭСа на 1 *л* и имеющих октановое число по методу F = 2 выше 100, с добавкой 0,1—10 вес.% N-метилфенилендиаминов, не имеющих в кольце других заместителей кроме алкилов C_1—C_4. Е. П.

23383 П. *n*-Алкилфенолы как присадки на богатых смесях. Денисон, Файри, Мак-Лафлин (Para-alkylphenols as rich mixture additives. Denison George H., Firey Joseph C., McLaughilin Edward J.) [California Research Corp.]. Пат. США 2676094, 20.04.54

Патентуется моторное топливо с теми же характеристиками, что и в пат. США 2676093 (см. пред. реф.), но с добавкой *n*-акилфенола (с алкилом C_1—C_4), прибавленном в кол-ве, достаточном для улучшения работы двигателя на богатых смесях. Е. П.

23384 П. Стабилизация консистентных смазок и масел (Perfectionnements apportés aux procédés pour stabiliser des graisses et des huiles) [C. H. Boehringer Sohn]. Франц. пат. 1073382, 24.09.54 ([Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1199 (франц.)]

К консистентным смазкам или маслам добавляют на холоду или при нагревании цитраконовую к-ту либо ее производные, за исключением ангидрида. Добавление можно производить перед очисткой и в начале обработки паром. Для той же цели применяют и лимонную кислоту. Г. М.

23385 П. Способ получения масла для вакуумно-диффузионных насосов. Бласс, Лауэ (Verfahren zur Herstellung von Vakuum-Diffussionspumpenöl. Blass Karl, Laue Otto). Пат. ГДР 8544, 8.11.54

Предлагается способ получения масла для вакуум-насосов из веретенного масла с вязкостью $°E_{20}$ от 2 до 5, полученного из нефтей смешанного или асфальтового основания, депарафинированного и очищенного с помощью H_2SO_4 и отбеливающей земли.

Сырье подвергается осушке при 100° под вакуумом при 1—10 *мм* рт. ст., после чего от него при той же т-ре и 0,5—2,0 *мм* рт. ст. отгоняется 30—50% более легкокипящих фракций. Остаток обрабатывается $AlCl_3$ (в 2 ступени при 60° по 3—8% $AlCl_3$ в каждую ступень), отбеливающей землей (1—2 раза при 110—130° с расходом 2—10% земли), промывается водой, просушивается и подвергается разгонке при 140—150° под вакуумом от 10^{-3} до 10^{-4} *мм* рт. ст. Остаток, полученный после отгона 50% продукта, представляет собою масло для вакуумно-диффузионных насосов. Б. Э.

23386 П. **Получение смазочных масел высокого качества. Лонг, Баш** (Procédé de fabrication d'huiles lubrifiantes de haute qualité). Long Robert B., Basch Walter M.), [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. № 1073683, 28.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1177 (франц.)]

Смешивают масло, отличающееся сравнительно повышенным числом нейтр-ции, с р-рителем, обладающим селективностью по отношению к ароматич. компонентам большей, чем к парафиновым, с одновременным прибавлением небольшого кол-ва аммиака. Отделяют очищ. фазу, получая смазочное масло отличного качества, с низким числом нейтр-ции. Г. М.

23387 П. **Синтетические смазочные масла** (Synthetic lubricants) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 716086, 29.09.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 99 (англ.)]

Синтетическое смазочное масло, обадающее исключительными смазывающими свойствами при высоких и низких т-рах, представляет собой сложный эфир общей ф-лы $RCOOCH(CH_3)CH_2O[CH_2CH(CH_3)O]_nCOR'$, где R и R' — алкильные радикалы с 3—9 атомами C в прямой цепи, а n—1—6. Г. М.

23388 П. **Синтетические смазочные масла** (Synthetic lubricants) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 715933, 22.09.54 [Fuel, Abstrs, 1955, **17**, № 2, 99 (англ.)]

Синтетическое смазочное масло, обладающее исключительными свойствами при высоких и низких т-рах, представляет собой полиэфир насыщ. алифатич. монокарбоновой к-ты, содержащей от C_4 до C_{10}, и многоатомного спирта $CH_2OHCR(CH_2OH)_2$, где R—группа CH_2OH или алкильная группа, содержащая 1—6 атомов C; спирт этерифицирован полностью. Г. М.

23389 П. **Применение сополимеров простых эфиров в качестве синтетических смазочных масел** (Copolyethers for use as synthetic lubricants) [California Research Corp.]. Англ. пат. 716339, 6.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 100 (англ.)]

Процесс приготовления сополимеров простых эфиров, применяемых в качестве синтетич. смазочных масел, заключается в том, что смесь окиси этилена и окиси 1-бутена подвергают сополимеризации при соответствующих т-рах и давлениях, в присутствии катализатора полимеризации. Содержание окиси 1-бутена в смеси составляет 20—75 мол.%, считая на смесь окисей. Г. М.

23390 П. **Консистентная смазка, содержащая силикагель** (Lubricating grease containing silica gel) [National Research Council]. Англ. пат. 715592, 15.09.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 91 (англ.)]

Улучшенная консистентная смазка содержит смазочное масло, загущенное силикагелем, в котором нормальное содержание H_2O заменено смазочным маслом. По свойствам и размерам частиц силикагель не должен отличаться от геля, получаемого при осаждении из силиката Na таким кол-вом к-ты, при котором значение pH смеси поддерживается ~5. Г. М.

23391 П. **Консистентная смазка. Мак-Ларен** (Lubricating grease. McLaren F. N.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 715841, 22.09.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 91 (англ.)]

Консистентная смазка представляет собой смесь минер. смазочного масла, загущенного Ca-, Ba-, или Li-мылом жирной к-ты от C_{12} до C_{24}, с небольшими кол-вами петролатума и сложного эфира, повышающего маслянистость. Смазка содержит 0,1—1 вес.% свободной жирной к-ты от C_{12} до C_{24}. Г. М.

23392 П. **Консистентная смазка** (Graisse composée lubrifiante) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1070900, 18.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 939 (франц.)]

Консистентная смазка состоит из смазочного масла, загущенного мылом жирной фенолокислоты, содержащей приблизительно 10—30 атомов C в своей неароматич. части. Г. М.

23393 П. **Метод приготовления консистентных смазок со смешанным основанием. Форстер** (Method for the preparation of mixed base greases. Forster Eric O.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2708659, 17.05.55

Для приготовления влаго- и термостойких консистентных смазок диспергируют в смазочном масле в присутствии H_2O от 2,5 до 15% (от веса готовой смазки) Ca-мыла высокомолекулярной жирной к-ты, затем Ba-, Sr- или Mg-мыло высокомолекулярных, главным образом, насыщ. жирных к-т в таком кол-ве, чтобы молярное отношение Ca-мыла ко второму мылу составляло от 8 : 1 до 1 : 8. Полученную смесь нагревают до ~120°, дегидратируют ее при 175—215° и охлаждают. Г. М.

23394 П. **Способ обработки углеводородного остатка, получаемого при очистке минеральных масел избирательными растворителями. Ульрих, Ульрих** (Förfaringssätt för behandling av kolväten av det slag, som erhålles i selektivextrakt vid mineraloljeraffinering samt på så sätt erhållna produkter. Ulrich A., Ulrich T.) [Polyplast Gesellschaft f. Kautschukchemie m. b. H.]. Швед. пат. 147331, 19.10.54

Способ обработки углеводородного остатка, получаемого при очистке минер. масел избирательными р-рителями, отличается тем, что исходный остаток обрабатывают при нагревании озонсодержащими газами, напр. кислородом, содержащим 1—3% озона. Получаемые продукты используются в качестве диспергаторов, желатинирующих в-в, мягчителей и пластификаторов для пластмасс, а также для получения лаков, смазочных и пропитывающих в-в, связующих и изоляционных материалов. С. Г.

См. также: 22038, 22043, 22047, 23348, 22510, 22519, 22858, 22629, 23873, 24129, 24515, 24516, 24550, 24656, 24657, 24676

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

23395. **Алкилирование. Шрив** (Alkylation. Shreve R. Norris), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1789—1799 (англ.)

Обзор статей и патентов по алкилированию алифатич. и ароматич. соединений с катализаторами и без них, а также по дезалкилированию. Библ. 249 назв. Н. С.

23396. **Получение бутадиена из этилового спирта. Вердехо-Вивас** (El etanol, fuente de butanodieno. Verdejo Vivas G.), Ion, 1954, **14**, № 159, 583—591 (исп.)

Обзор способов получения бутадиена из спирта для произ-ва синтетич. каучука. Отмечено большое

значение работ русских химиков, особенно Лебедева. Библ. 14 назв. И. Г.

23397. О некоторых вопросах производства синтетического фенола. Мартон (A szintetikus fenolgyártás néhány kérdéséröl. Marton József), Magyar kémik lapja, 1955, 10, № 7, 206—209 (венг.)

Учитывая требования экономики, в Венгрии можно внедрить способ получения фенола через гидроперекись кумола или через бензолсульфокислоту (в обоих случаях капиталовложения почти одинаковы). Так как по первому способу кроме фенола получается ацетон, то при наличии достаточных кол-в крекинг-газов этот способ является более выгодным. Г. Ю.

23398. Фенол из кумола. Дюбуа (Le phénol ou cumène. Dubois Pierre), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 9, 1—3 (франц.)

Приведено описание з-да, работающего во Франции с 1954 г. и производящего фенол и ацетон из гидроперекиси кумола. Т. Ф.

23399. О производстве фенил-J-кислоты. Чжоу Юнь-чэн (苯基 J 酸製造的討論．周雲程), 染化, Жаньхуа, 1954, № 8, 22—23, 21 (кит.)

Описаны методы получения и анализа фенил-J-кислоты. К. Ч.

23400 П. Разделение соединений с нормальной и разветвленной цепью (Separation of straight chain and branched chain compounds) [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd.]. Австрал. пат. 155340. 11.03.54

Смесь органич. соединений с нормальной и разветвленной углеродной цепью, имеющих $\geqslant 6$ атомов C, разделяют обработкой смеси водн. р-ром мочевины в присутствии смачивающего агента и растворимой в воде соли; при этом образуется комплекс мочевины с соединениями нормального строения, который отделяют от соединений с разветвленной цепью атомов C. И. Ш.

23401 П. Способ восстановления или гидрирования химических соединений реакцией с боргидридами щелочных металлов. Шлезингер, Браун (Method of reducing and hydrogenating chemical compounds by reacting with alkali metal borohydrides. Schlesinger Hermann I., Brown Herbert C.). Пат. США 2683721, 13.07.54

Способ восстановления в-в, содержащих способную к восстановлению функциональную группу, имеющую атом, отличающийся от H и C, заключается во взаимодействии восстанавливаемого в-ва с боргидридом щел. металла ф-лы $MBH_{4-x}A_x$, где M-щел. металл, $x=0—3$, A — инертный или относительно нереакционноспособный атом или радикал. Т-ра должна быть достаточно высокой для р-ции, но ниже необходимой для термич. разложения восстановителя в процессе р-ции. Е. К.

23402 П. Отделение галоидсодержащих примесей от насыщенных углеводородов (Dehalogenation of saturated hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 699532, 11.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 333—334 (англ.)]

Для отделения насыщ. углеводородов (I) (напр., нафтенов или алкилнафтенов), используемых в качестве высокооктановых добавок и получаемых взаимодействием этилена с изопарафинами в присутствии $AlCl_3$, от моногалоидированных I (хлорпарафинов, являющихся побочными продуктами алкилирования), I вводят в контакт с силикагелем (не менее 6,2 *кг* последнего на 3,8 *л* I) при 5—95°, при этом селективно адсорбируются моногалоидированные I. Силикагель регенерируют нагреванием в вакууме и обработкой паром или путем десорбции ароматич. I, кетоном или спиртом. Продукт, полученный взаимодействием C_2H_4 с изобутаном в присутствии $AlCl_3$ и содержащий 0,0419% хлорпарафинов, после пропускания через слой силикагеля (14—20 меш) при 15—25° содержит 0,0091% хлорпарафинов. И. Ш.

23403 П. Способ получения чистых олефинов из углеводородных смесей, содержащих олефины. Трамм, Гейзер, Коллинг (Method for obtaining pure olefines from olefine containing hydrocarbon mixtures. Tramm Heinrich, Geiser Nikolaus, Kolling Helmut) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. США 2705734, 5.04.55

Для получения чистых олефинов, содержащихся в жидких при обычной т-ре углеводородных смесях, последние фракционируют на узкие фракции, содержащие углеводороды с одинаковым числом атомов C, обрабатывают отдельные фракции HCl-к-той в присутствии водн. р-ра $ZnCl_2$ (конц-ия $>50\%$), отгоняют образующиеся из олефинов монохлорпроизводные от насыщ. углеводородов и, отщепляя от монохлорпроизводных HCl, вновь превращают их в олефины. Б. М.

23404 П. Способ получения пиперилена. Гино (Verfahren zur Herstellung von Piperylen. Guinot Henri Martin) [Usines de Melle]. Пат. ФРГ 915807, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 2069 (нем.)]

а) Пропусканием паров α-метилтетрагидрофурана (I) над катализаторами дегидратации спиртов при обычной для этой р-ции т-ре; I получают известным образом гидрированием фурфурола в паровой фазе над Cu и последующим гидрированием образовавшегося метилфурана при низкой т-ре над Ni. б) Пропусканием паров I при т-ре $\sim 350°$ над $AlPO_4$. Выход пиперилена 92%; т. кип. 42—45°; *D* 0,679. Я. К.

23405 П. Производство первичных галоидуглеводородов (Production of primary halohydrocarbons) [Naamlooze vennootschap de bataafsche petroleum maatschappij]. Англ. пат. 713854, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i406 (англ.)]

Первичные галоидуглеводороды, содержащие на 2 атома C больше, чем исходный олефиновый углеводород, получают взаимодействием C_2H_4 и галоидводорода в присутствии катализатора р-ции Фриделя — Крафтса с третичным олефином общей ф-лы $RR'C{=}CR''R'''$, где R'' и (или) R''' — атомы H, а остальные радикалы — углеводородные остатки, или R и R' или R'' и R''' вместе с атомом C, с которым они связаны, или же R и R'' вместе с атомами C, с которыми они связаны, образуют алициклич. кольцо. Полученные галогениды содержат галоид при концевом атоме C этильной группы, связанной с третичным атомом C или третичными атомами C, которые в исходном третичном олефине были ненасыщены. Так, диизобутилен, C_2H_2 и HCl в присутствии $AlCl_3$ дают главным образом 1-хлор-3,3,5,5-тетраметилгексан. Я. К.

23406 П. Способ получения хлорпроизводных алифатических углеводородов. Хенниг (Verfahren zur Herstellung von wasserstoffärmeren aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen. Hennig Bruno) [Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4252, 18.08.54

Хлорпроизводные алифатич. углеводороды с пониженным содержанием H получают пропусканием смеси частично хлорированных углеводородов ряда этана или этилена и O_2 над нагретым катализатором. Над 1 *л* катализатора (силикагель, пропитанный 10% $CuCl_2$) при 500° пропускают 200 *г* тетрахлорэтана и 21 *г* O_2 в 1 час, получая после конденсации образовавшейся смеси 165 *г* тетрахлорэтилена, 15 *г* трихлорэтилена и 0,5 *г* высококипящих хлорированных углеводородов. Над 1 *л* смеси осажденных окислов Al, Fe и Cu пропускают при 425—450° смесь 400 *г* тетрахлорэтана и 40 *г* O_2 в 1 час; получают 22% трихлорэтилена, 76% тетрахлорэтилена и 2% высококипящих хлорированных углеводородов. Н. П.

23407 П. Способ производства замещенных алканов. Кролан (Process for the preparation of substituted alkanes. Crauland Marc Jean Lazare) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Cobain, Chauny et Cirey]. Пат. США 2674573, 6.04.54

Винилиденхлорид получают пропусканием паров винилхлорида и Cl_2 (со скоростью 2 моля каждого в 1 час) через реакционную зону (РЗ) (длина — 400 *мм*, ширина — 35 *мм*) и при УФ-облучении при 160° и немедленным вслед за этим пропусканием паров образовавшейся смеси из первой РЗ во вторую РЗ (ширина — произвольная, длина — 750 *мм*) т-ра на входе ~380° и ~400° на выходе. Винилиденхлорид выделяют из продуктов, выходящих из второй РЗ. Приведена схема аппарата. Л. Г.

23408 П. Способ и аппаратура для получения хлорметанов, в частности хлористого метилена, и хлорэтанов. Гино (Process and apparatus for the production of chloromethanes, particularly methylene chloride and chlorethanes. Guinot H. M.). Англ. пат. 708194, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i80 (англ.)]

Продукт получают по непрерывному способу р-цией CH_3ClcCl_2 в паровой фазе при 300—500° в присутствии катализатора в зоне хлорирования, образующиеся CH_2Cl_2 и HCl вводят в зону этерификации, содержащую кипящую смесь CH_3OH, воды и HCl (последнюю получают из H_2 и Cl_2 в зоне хлорирования), причем происходит образование CH_3Cl. CH_3OH в кол-ве, эквивалентном образующемуся CH_3Cl, непрерывно вводят в зону этерификации противотоком к парам, выходящим из нее, и фракционированием этих паров выделяют CH_2Cl и CH_3Cl, последний возвращают в цикл. Процесс может быть видоизменен с целью получения $CHCl_3$ и CCl_4. В. У.

23409 П. Получение дигалоиддифторметанов. Бернарт (Preparation of dihalo-difluoromethanes. Barnhart W. S.) [Firestone Tire and Rubber Co.], Англ. пат. 713522, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 406—407 (англ.)]

Смесь пергалоидметанов, содержащую значительные кол-ва $CBrClF_2$ и CBr_2F_2, получают нагреванием при 300—1000° смеси 25—45 вес.% $CHClF_2$ и 75—55 вес.% Br_2. При 300—650° (предпочтительно при 550°) бромирование протекает без замещения галоидов в $CHClF_2$; главным продуктом р-ции является $CBrClF_2$ т. пл. —2,5°, d_4 1,917. При т-рах >650°, но предпочтительно <750, Cl замещается на Br и главным продуктом р-ции является CBr_2F_2. Я. К.

23410 П. Кислородсодержащие соединения из окиси углерода, водорода и олефина. Кёлеманс (Oxygenated compounds from carbon monoxide and hydrogen plus an olefin. Keulemans Aloysius I. M.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508016, 7.12.54

Для предотвращения разрушения неподвижной насадки Co-катализатора при синтезе кислородных соединений из CO, H_2 и олефина (I) (соотношение $H_2 : CO = 1—1,8$; $CO + H_2 : I = 1$) на карбонилирование подают указанную смесь, содержащую Co-гидрокарбонил. Последний образуется при предварительном пропускании смеси исходных в-в над массой, содержащей Co, при 50—110° и 200—250 (100—200) *ат*, т. е. в условиях, исключающих возможность карбонилирования I. Н. П.

23411 П. Алифатические спирты (Aliphatic alcohols) [Ruhrchemie, A.-G. and Lurgi-G. für Warmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат. 155511, 18.03.54

При контакте смеси газов, содержащей CO и H_2, с Fe-катализатором, получают, в основном, O-содержащие органич. соединения, главным образом спирты. Полученный продукт в смеси с CO и H_2 пропускают над Co-катализатором при повышенных т-ре и давлении для взаимодействия CO и H_2 с ненасыщ. углеводородами, содержащимися в реакционной смеси. Затем продукт подвергают каталитич. восстановлению H_2 в условиях, при которых большая часть O-содержащих соединений, не являющихся спиртами, превращается в них, а сами спирты не восстанавливаются. И. Ш.

23412 П. Способ получения высших спиртов. Кверфурт (Verfahren zur Herstellung höhermolekularer Alkohole. Querfürth Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 911730, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1140 (нем.)]

Способ непрерывного произ-ва высших спиртов конденсацией низших спиртов при повышенных давлениях и т-рах в жидкой фазе в присутствии щелочи отличается тем, что одноатомный спирт, имеющий ≥ 3 атомов C, пропускают в присутствии щелочи через катализатор, состоящий из Mg, Al или в особенности Zn или их смесей, и закрепленный в печи в строгом порядке. Т-ра р-ции 250—400°, давл. 5—200 *ат*. C_4H_9OH в присутствии растворенного в спирте KOH (3%) дает на оцинкованной железной проволоке при 302° и 67 *ат* изооктиловый спирт, d_{20} 0,837, наряду с разветвленным спиртом, содержащим 12 атомов C. Спирты применяют в качестве промежуточных продуктов, для флотации и для приготовления смачивающих, моющих и диспергирующих в-в и пластификаторов, устойчивых к низким т-рам. Б. Д.

23413 П. Способ получения 1,4-гликолей. Реппе, Шмидт, Шульц, Вендерлейн (Verfahren zur Herstellung von 1,4-Glykolen. Reppe Walter, Schmidt Willi, Schulz Alfred, Wenderlein Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 890944, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8217 (нем.)]

Способ получения 1,4-гликолей каталитич. гидрированием γ-гликолей ряда ацетилена в жидкой фазе, в присутствии Ni или Co, отличается тем, что р-р бутиндиола-1,4 или его производных ф-лы $R^1R^2C(OH)C\equiv \equiv CC(OH)R^3R^4$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 — H или алифатич., циклоалифатич., ароматич., алифатич.-ароматич. или гетероциклич. остатки, пропускают через катализатор с избытком H_2 под повышенным давлением при т-ре до 150°. Из 35%-ного водн. бутиндиола-1,4 получают при 50° и 200 *ат* бутандиол-1,4. При 100—120° образуются небольшие кол-ва *н*-C_4H_9OH. Б. М.

23414 П. Производство 1,4-бутиленгликоля из тетрагидрофурана. Копс, Мак-Кинли (Production of 1,4-butanediol from tetrahydrofuran. Copes Joseph P., McKinley Clyde) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2686817, 17.08.54

Для получения 1,4-бутиленгликоля (I) тетрагидрофуран непрерывно вводят в р-цию при 200—300° с водой в присутствии кислого катализатора. Продукты отводят из зоны р-ции, нейтрализуют катализатор, охлаждают и перегоняют, причем отходит азеотроп тетрагидрофурана с водой и пары I. Чистый I выделяют частичной конденсацией паров. Приведена схема аппарата. Н. П.

23415 П. Способ получения глицериноподобного вещества. Курт (Verfahren zur Herstellung eines dem Glycerin ähnlichen Stoffes. Kurt Herbert). Пат. ФРГ 884641, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 883 (нем.)]

Для получения глицериноподобного в-ва пентаэритрит конденсируют в присутствии к-т с низшим альдегидом, напр. CH_2O, под действием УФ-, рентгеновских, ИК- или красных лучей, тихого электрич. разряда, ультразвука или электромагнитных волн, после чего избыточный альдегид удаляют, напр. окис-

ляя его O_2 или O_2 отдающими газами (пропускание O_2 можно проводить во время конденсации) и нейтрализуют реакционную смесь. Б. М.

23416 П. Производство поливинилового спирта. Бристол (Production of polyvinyl alcohol. Bristol John E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2700035, 18.01.55

Для получения поливинилового спирта из тонкого слоя (0,1—10 *мм*) р-ра 1 моля поливинилацетата в 1,3—60 молях спирта, содержащего катализатор алкоголиза, удаляют спирт и побочные эфиры. М. К.

23417 П. Поливиниловый спирт, устойчивый при высокой температуре. Накао и др. (Polyvinyl alcohol stable at high temperature. Nakao Shinroku, et al) [Nippon Carbide Industries Co.]. Япон. пат. 4247, 28.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 9109 (англ.)]

1 *кг* поливинилового спирта, полученного омылением его ацетата и содержащего 40 *г* CH_3COONa, обрабатывают 11,1 *г* $Al_2(SO_4)_3$ в CH_3OH или воде и высушивают. Продукт не окрашивается после нагревания в течение 10 мин. при 210°. Я. К.

23418 П. Производство окисленных полипропиленов. Микешка, Янг (Production of oxidized polypropylenes. Mikeska Louis A., Young David W.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 506339, 5.10.54

Окисленное полипропиленовое масло получают пропусканием при 140—185° (140—150°) O_2-содержащего газа в полипропиленовое масло с мол. в. 300—5000, содержащее 0,3—5% растворимой в углеводороде перекиси (в частности, гидроперекиси кумола), до тех пор, пока общее содержание О в масле не возрастет до 5—25%. И. Ш.

23419 П. Способ получения хлорметилметилового эфира. Бауман, Мак-Мастер (Process for making chloromethyl methyl ether. Bauman William C., McMaster Elmer L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2667516, 26.01.54

Хлорметилметиловый эфир (I) получают насыщением HCl-газом р-ра, содержащего примерно равномолекулярные кол-ва CH_2O и CH_3OH, при 0—60°, причем I отделяется в виде жидкого органич. слоя. Усовершенствование способа заключается в том, что водн. фазу, полученную после отделения I, нагревают для удаления летучих в-в вместе с частью воды; при этом остается водн. р-р, содержащий ~20% HCl. Отгон смешивают с новым кол-вом исходных в-в и процесс повторяют. В. У.

23420 П. Производство формальдегида из метана. Миллер, Пирман, Теббот (Manufacture of formaldehyde from methane. Miller S. A., Pearman F. H., Tebboth J. A.) [British Oxygen Co., Ltd]. Англ. пат. 716181, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 588 (англ.)]

CH_2O получают с улучшенным выходом пропусканием газа, содержащего 50—85% CH_4, 10—16% O_2 и 0,005—1% катализатора (напр., N_2O_5 или образующего его соединения), через аппарат, изготовленный из неметаллич. огнеупорного материала (SiO_2, Al_2O_3, SiC, алюмосиликатного стекла) или обложенный им, с отношением внутренней поверхности к объему больше 2 $см^{-1}$. Смесь 80% CH_4, 10% O_2, N_2 и 0,4% N_2O_5 пропускают через кварцевую трубку при 680° и длительности контакта 0,54 сек., при этом получают CH_2O в кол-ве 11—40 *г/л* в 1 час в зависимости от соотношения поверхности к объему трубки (4,4 или 1,9 $см^{-1}$). В. У.

23421 П. Очистка альдегидов. Мак-Лейн, Смит (Purification of aldehydes. MacLean Alexander F., Smith Eldred T.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2707165, 26.04.55

Ацетальдегид (I), содержащий до ~10% примеси окиси этилена, очищают введением неочищ. I, а также кислого катализатора гидролиза и воды в среднюю часть дистилляционной колонны для гидролиза окиси этилена до этиленгликоля. Указанные реагенты вводят с такой скоростью, чтобы конц-ия I в водн. фазе средней части колонны составляла ~1—20 мол. %, а pH был равен 1—3. Непрерывно пропускают ток воды и этиленгликоля в нижнюю часть колонны для удаления из них I. Очищ. I отбирают из верхней части колонны. Приведена технологич. схема. В. У.

23422 П. Производство альдегидов. Харви, Акройд (Production of organic oxygen-containing compounds. Harvey P. G., Ackroyd N.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 704942, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii230 (англ.)]

Карбонилирование смеси алкенов, содержащих диили полиолефины (смесь олефинов с 6—8 атомами С, получаемая крекингом при 130—190° и 200—300 *ат* высших углеводородов, напр. парафина) в присутствии растворимого Со-соединения, напр. Со-соли карбоновой к-ты (≥0,1% Со), легко осуществляют обработкой более реакционноспособного моноолефина, содержащего ≥4 (≥6) атомов С, напр. диизобутилена (I), со смесью CO и H_2 (молярное отношение ≥ 1 : 3, парц. давление CO≥50 *ат*) в присутствии катализатора (≥0,1% Со) и последующим (желательно в том же аппарате) непрерывным введением алкена и смеси CO с H_2 (молярное отношение ≥ 3 : 7). Аппарат, наполненный I, содержащим Со-нафтенат (II) (0,1% Со), нагревают при 140—160° и 250 *ат* в присутствии Со и H_2 (объемное отношение 3 : 7), затем непрерывно вводят со скоростью 0,5 *л* на 1 *л* реакционного пространства в 1 час жидкий I, содержащий II, в течение 1—2 час., а вслед за этим алкен с 6—8 атомами С, содержащий II (0,1% Со) с той же объемной скоростью и в отношении газ : жидкость = 1000 при 150—170° и 250 *ат*. Получают соответствующие альдегиды; конверсия алкенов 80%. Л. Е.

23423 П. Способ получения пропаргилового альдегида. Лоренц, Зодоман (Verfahren zur Herstellung von Propargylaldehyd. Lorenz Alfred, Sodomann Heinrich [VEB Chemische Werke Buna]. Пат. ГДР 8514, 10.11.54

Пропаргиловый альдегид (I) получают окислением пропаргилового спирта (II) в водн. р-ре при т-ре <40° и при давлении, соответствующем т-ре кипения азеотропа II + вода. Благодаря этому происходит непрерывное удаление образующегося I из газовой фазы, находящейся в равновесии с водн. р-ром. К смеси 1230 *г* воды, 695 *г* конц. H_2SO_4 и 332 *г* 98%-ного II при 35° и постоянно поддерживаемом давл. 40 *мм* рт. ст. в течение 3 час. приливают хромовую смесь, содержащую 587 *г* CrO_3, 1100 *г* воды и 695 *г* конц. H_2SO_4. Т-ра в дефлегматоре поддерживается водой, охлаждаемой до 15°, благодаря чему азеотропная смесь II + вода конденсируется, а пары образующегося I отгоняются и конденсируются в трех сборниках, охлаждаемых до —80°. В р-цию входит ~98% II, выход I 80,5%. Израсходованную хромовую к-ту регенерируют электролитич. окислением. В. У.

23424 П. Диалкилацеталь ацетоуксусного альдегида. Ричмонд (Acetoacetaldehyde dialkylacetal. Richmond Henry H.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 500903, 23.03.54

Безводные ацетон и этилформиат смешивают с конденсирующим средством (алкоголят щел. металла, щел. металл или их смесь). Получаемая смесь содержит щел. соединения оксиметиленацетона (I) и побочные продукты. В смесь вводят безводн. алифатич. насыщ. одноатомный спирт и HCl-газ и выделяют диалкил-

ацеталь ацетоуксусного альдегида. В частности, смешение производят при 0—25°, мол. соотношении HCl : I от 1 : 1 до 5 : 1 и мол. соотношении взятого спирта к I от 5 : 1 до 30 : 1; при получении диэтилацеталя ацетоуксусного альдегида применяют смесь Na с C_2H_5ONa и безводн. C_2H_5OH. Н. С.

23425 П. Разделение ацетона и пропионового альдегида азеотропной перегонкой с хлороформом. Гаррисон, Сомерс (Separation of acetone and propionaldehyde by azeotropic distillation with chloroform. Harrison James M., Somers Allen E.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2649406, 18.08.53

К смеси ацетона и C_2H_5CHO добавляют $CHCl_3$, затем подвергают ее дробной перегонке: C_2H_5CHO улетучивается и улавливается по выходе из верха колонны, а ацетон и $CHCl_3$ отбирают в виде азеотропной смеси с максим. т-рой кип. из нижней части колонны. Приведена схема установки. Я. К.

23426 П. Ненасыщенные кетоны. Моттерн, Мистретта (Unsaturated ketones prepared by condensation of ketones. Mottern Henry O., Mistretta Vincent F.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 500209, 23.02.54

Конденсацией 2 молекул кетона алифатич., алициклич. или жирноароматич. ряда (напр., ацетона или метилпропилкетона) получают ненасыщ. кетоны. Газообразную смесь кетона и H_2 пропускают над катализатором, в состав которого входит >50% окиси металла II группы и >50% окиси металла V группы периодической системы, и затем охлаждают продукты р-ции. И. Ш.

23427 П. Способ получения β-оксикарбонильных и α,β-ненасыщенных карбонильных соединений. Фишер (Verfahren zur Darstellung von β-Oxycarbonylverbindungen und α, β-ungesättigten carbonylverbindungen. Fisher Gottwald) [VEB Schering Adlershof.]. Пат. ГДР 1349, 6.11.54

β-Оксикарбонильные соединения общей ф-лы R(R′)C-(OH)C(R″)(R‴)COR‴ (**I**) или α, β-ненасыщ. карбонильные соединения общей ф-лы R(R′)C=C(R″)COR″ (**II**) получают р-цией карбонильных соединений общей ф-лы RCOR′ (**III**), содержащих по крайней мере на 2 атома С меньше, чем **I** или **II**, с металлоорганич. (Mg-органич.) аллильными производными общей ф-лы XMgC(R)-(R′)C(R″)=CR″$_2$ (**IV**), после чего полученные карбинолы общей ф-лы R(R′)C(OH)C(R″)(R‴)C(R″)=CR″$_2$ (**V**) расщепляют по одной аллильной связи с образованием **I**, а для получения **II** оксигруппу, полученную при взаимодействии с **IV**, отщепляют с соседним Н-атомом в виде воды. В ф-лах R — остаток углеводорода; R′, R″ и R‴ — Н или одинаковые или различные углеводородные остатки; X — галоид. **IV** применяют в избытке, а также в присутствии избытка Mg. Расщепление **V** по аллильной связи проводят озонированием при низких т-рах с последующим восстановлением полученных озонидов. Отщепление воды от **I** проводят при нагревании, лучше с применением водоотнимающих средств (Al-фосфат). 50 *г* Mg-порошка в 250 *мл* эфира активируют прибавлением небольшого кол-ва бромистого аллила (**VI**), приливают в течение 1,5 час. при 0° р-р 153 *г* хлористого аллила и 116 *г* ацетона в 250 *мл* эфира, полученное соединение разлагают льдом, отделяют эфирный р-р, а водн. слой подкисляют H_2SO_4, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 150 *г* диметилаллилкарбинола (**VII**), т. кип. 117—119°, n_D^{20} 1,43017, d_4^{20} 0,8335. В р-р 20 *г* **VII** в 80 *мл* этилацетата при охлаждении твердым CO_2 в ацетоне пропускают O_3 до исчезновения р-ции с Br_2 на C=C-связь, разбавляют двойным объемом эфира, прибавляют 20 *г* Zn-пыли, а затем постепенно при 10—20° вводят 70 *мл* 50%-ной CH_3COOH, отфильтровывают и промывают эфиром растворимый остаток; перегонкой с колонкой Видмера выделяют 15 *г* 3-метилбутанол-3-аля-1, т. кип. 66—67°/13 *мм*, 72—73°/18 *мм*, при хранении в-ва его вязкость увеличивается, одновременно растет показатель преломления (с 1,429 до 1,450, через 2—3 часа при 20°). В-во постепенно кристаллизуется. Перекристаллизацией из эфира получают триклинические призмы с т. пл. 91—92°. К реактиву Гриньяра из 152 *г* Mg-порошка, 248 *г* **VI** и 1600 *мл* эфира, отделенному от избытка Mg, приливают при перемешивании р-р 80 *г* бутанол-1-она-3 в 300 *мл* эфира, по окончании р-ции разлагают льдом, удаляют большую часть эфира и нейтрализуют 20%-ной H_2SO_4, удаляют остаток эфира и перегонкой выделяют 90—95 *г* 3-аллилбутандиола-1,3 (**VIII**), т. кип. 89—91°/1,5 *мм*, 96—97°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4640, d_4^{24} 0,9603. Озонированием **VIII** и последующим восстановлением получают 3-метилпентандиол-3,5-аль-1. Смесь 1 моля **VIII** с 1,1 молем $(CH_3CO)_2O$ и небольшим кол-вом порошкообразного Na-ацетата оставляют на 24 часа при 20°, затем нагревают 1 час при 60°, разбавляют двойным объемом этилацетата и озонируют при —60°, гидрируют H_2 в присутствии $Pd/BaSO_4$ при т-ре не выше 25° и перегонкой выделяют β-ацетоксиэтилкротоновый альдегид, выход 60%, т. кип. 118—122°/2,5—3 *мм*, n_D^{20} 1,457. Аналогично получают: из 2-метилгептанона-6 и **VI** — 2,6-диметилоктен-6-аль-8, т. кип. 97—98°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4641 [семикарбазон, т. пл. 143—145° (из водн. CH_3OH)], и 2,6-диметилоктанол-6-аль-8, т. кип. 115—119°/13 *мм*, 93—95°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4475 [семикарбазон, т. пл. 137—138° (из CH_3OH)]; из гексагидропсевдоионона — тетрагидрофарнезаль; из 2,6,10-триметилпентадеканона-14 — фитеналь; из *d*-камфары и **VI** — соответствующий аллилкарбинол, выход 90%, т. кип. 80—90°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4920, 2-оксикамфанилацетальдегид, т. кип. 105—115°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4934 (семикарбазон, т. пл. 215—217°) и камфаниленацетальдегид, т. кип. 100—105°/2 *мм*; из бутиральдегида и **VI** — пропилаллилкарбинол, т. кип. 168—172°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4310, гексен-2-аль-1, т. кип. 145—147°/760 *мм*, 43—45°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4466 [семикарбазон, т. пл. 173° (из CH_3OH)], и гексанол-3-аль-1, т. кип. 83—85°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4580; из энантола и **VI** — гексилаллилкарбинол, т. кип. 95—97°, n_D^{20} 1,4430, нонен-2-аль-1, т. кип. 200—205° (73—75°/3 *мм*), n_D^{20} 1,4540 (семикарбазон, т. пл. 166—167°), и нонанол-3-аль-1, т. кип. 115—117°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4612 [димер, т. пл. 71—72°, семикарбазон, т. пл. 123—124° (из этилацетата)]. В. У.

23428 П. Получение уксусной кислоты и (или) 2-бутилацетата. Уэрт (Production of acetic acid and (or) the secondary butyl ester thereof. Wirth M. M.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 716124, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 587 (англ.)]

Втор-бутиловый спирт окисляют O_2 при 120—160° (130—160°) и давл. >10,5 *ат* (> 21 *ат*) в жидкой фазе, преимущественно в 10—30 об.%-ном (20 об.%-ном) р-ре, напр. в алифатич. к-те с 2—6 атомами С (напр., в CH_3COOH), в присутствии 0,1—3% (1%) катализатора (Mn- или Co-ацетата) и 1—20 об.% соединения, окисляющегося легче, чем спирт, напр., $CH_3COC_2H_5$ или альдегида (CH_3CHO), в качестве инициатора окисления. Из продукта окисления выделяют CH_3COOH и *втор*-бутилацетат, который возвращают обратно в цикл. В. У.

23429 П. Способ выделения жирных кислот из продуктов окисления парафиновых углеводородов.

Василеску (Verfahren zur Gewinnung von Fettsäuren aus den Oxydationsprodukten von Paraffinkohlenwasserstoffen. Vasilescu Virgiliu). Пат. ГДР 8204, 6.09.54

Способ выделения жирных к-т (ЖК) из продуктов окисления парафинов при помощи ионообменных смол (ИС) отличается тем, что неочищ., но отмытый водой от катализатора продукт окисления (в присутствии воды или другого р-рителя или разбавителя солей ЖК со щелочами или N-содержащими основаниями) пропускают при повышенной т-ре через слой ИС, напр., фенолформальдегидных смол, содержащих кислые группы, связанные щелочами или N-содержащими основаниями. Из вытекающей жидкости отделяют слой нерастворившейся части, а остающийся мыльный клей обрабатывают в отсутствие р-рителей, воды и разбавителей перегретым паром при ~360°. Мыльную массу превращают в клей добавлением воды и снова пропускают через слой ИС для выделения ЖК и регенерирования ИС. Можно применять одну или несколько ИС, а также отделять неомыленную часть от мыльного клея экстрагированием р-рителями. Н. С.

23430 П. Способ получения высших карбоновых кислот. Штеттер, Дирикс (Verfahren zur Herstellung langkettiger Carbonsäuren. Stetter Hermann, Dierichs Wolfgang). Пат. ФРГ 915085, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2301 (нем.)]

Для получения карбоновых к-т, содержащих в цепи ≥7 атомов С и могущих содержать также функциональные группы, в положение 2 дигидрорезорцина (I) через его металлич., в частности К-соединение, или же путем конденсации с альдегидами вводят органич. остатки и продукты р-ции переводят щелочью в δ-кетокарбоновые к-ты с последующим восстановлением их СО-группы в группу CH_2, причем обработка щелочью и восстановление могут быть проведены одновременно в одну операцию с помощью N_2H_4. Так, при взаимодействии 0,5 моля I в эквимолекулярном кол-ве 20%-ного КОН в CH_3OH с 0,55 молями CH_3J образуется с выходом 55% 1-метилциклогександион-2,6, т. пл. 204°. Кипячением (с обратным холодильником) 0,5 моля этого соединения 30 час. с 1320 *мл* 30%-ного водн. $Ba(OH)_2$, с последующим отделением Ва посредством CO_2 и подкислением получают с выходом 78% δ-кетоэнантовую к-ту (т. пл. 50°), которую кипятят 1—1,5 часа с 0,5 моля NaOH, 750 *мл* диэтиленгликоля и 62 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, после чего отгоняют воду и избыток $N_2H_4 \cdot H_2O$ до т-ры реакционной смеси 195°, греют смесь при этой т-ре 20 час. и подкисляют; получают энантовую к-ту, выход 86%, т. кип. 223°, т. пл. —10°. С цетилиодидом I дает 1-цетилциклогександион-2,6, который с NaOH образует δ-кетобегеновую к-ту (т. пл. 94°), восстанавливаемую в бегеновую к-ту. С *н*-C_4H_9J I дает 1-бутилциклогександион-2,6 (т. пл. 116°), дающий с $N_2H_4 \cdot H_2O$ и NaOH каприновую к-ту (т. кип. 268°, т. пл. 31,5°). Аналогично I + $CH_2BrCOOC_2H_5$ → циклогександион-(2,6)-уксусноэтиловый-1-эфир (т. пл. 93°) → пробковая к-та (т. пл. 140°). I + аллилбромид → 1-аллилциклогександион-2,6 (т. пл. 126°) → октен-(7)-карбоновая-1 к-та (т. кип. 127—128°/5 *мм*). I + бензилхлорид → 1-бензилциклогександион-2,6 (т. пл. 184—185°) → фенилэнантовая к-та (т. кип. 212°/25 *мм*). I + 1,4-дибромбутилен-2 → 1,1-бутилен-(2)-*бис*-[циклогександион-2,6] → тетрадецен-(7)-дикарбоновая-1,14 к-та (т. пл. 108°). Каталитич. восстановлением последней получают тапсиевую к-ту (т. пл. 124°). I + 1-бромциклогексен-2 → [циклогексен-(2)-ил]-циклогександион-2,6 (т. пл. 140°) → 5-[циклогексен-(2)-ил]-пентанкарбоновая-1 к-та (т. кип. 174—175°/10 *мм*). I + *п*-хлорметиланизол → 1-(*п*-метоксибензил)-циклогександион-2,6 (т. кип. 149,5°) → 6-(*п*-метоксифенил)-гексанкарбоновая-1 к-та (т. пл. 69°). I + ω, ω'-дихлор-*п*-ксилол → 1,1-*п*-ксилилен-*бис*-[циклогександион-2,6] (т. пл. 300° с разл.) → 6,6-*п*-фенилен-*бис*-[гексанкарбоновая-1 к-та] (т. пл. 155—156°). Метилен-*бис*-(дигидрорезорцин) → брассиловая к-та (т. пл. 112°). 1-бензилциклогександион-2,6 + CH_3J → 1,1-метилбензилциклогександион-2,6 (т. пл. 89°) → 5-метил-6-фенилгексанкарбоновая-1 к-та (т. кип. 190—191°/9 *мм*). Я. К.

23431 П. Получение β-замещенных акриловых кислот. Биарс, Джансен (Preparation of beta-substituted acrylic acids. Beears Warren L., Jansen Jacob E.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 501285, 6.04.54

К-ты общей ф-лы RR'C=CHCOOH, где R—C_{1-4}-алкил, R'—H или C_{1-4}-алкил, получают прибавлением β-лактона (I) общей ф-лы $RR'\underline{CCH_2COO}$ к конц. H_2SO_4 (8—15% от веса I), причем происходит перегруппировка I и образуется соответствующая β-замещенная акриловая к-та. В частности, из β,β-диметил-β-пропиолактона получают β,β-диметилакриловую к-ту. Н. С.

23432 П. Способ производства гликолевой кислоты. Берсуэрт, Мартелл (Method of producing glycollic acid. Bersworth Frederick C., Martell Arthur E.). Пат. США 2686797, 17.08.54

Гликолевую к-ту (I) получают р-цией CH_2O с водн. р-ром цианида щел. металла при 40—80° в присутствии щелочи в кол-ве, необходимом для доведения pH р-ра до 10,5. CH_2O прибавляют к р-ру со скоростью, соответствующей скорости образования нитрила I, который немедленно гидролизуется, образуя соль I со щел. металлом. Н. П.

23433 П. Способ получения кислородсодержащих продуктов с высоким содержанием сложных эфиров (Verfahren zur Gewinnung von sauerstoffhaltigen Produkten mit hohem Gehalt an Estern) [Ruhrchemie A.-G. und Lurgi Ges. für Wärmetechnik m. b. H.]. Австр. пат. 175880, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 881 (нем.)]

Кислородсодержащие продукты с высоким содержанием сложных эфиров (I) получают каталитич. гидрированием CO под давлением > 5 *ат*, в присутствии Fe-катализаторов, содержащих > 50—60% свободного Fe, щелочь (4—15% от общего веса Fe, в пересчете на K_2O) и небольшие кол-ва активаторов, содержащих >15 (15—50%) Cu. Из водяного газа получают в-ва, содержащие 55% кислородных соединений, в том числе водорастворимые спирты и до 40% I (от содержания кислородсодержащих в-в). Газы, более богатые H_2, дают 59% кислородных соединений, содержащих до 22% I. Б. М.

23434 П. Получение эфиров γ-хлормасляной кислоты (Production of esters of gamma-chlorobutyric acid) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 716932, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 587 (англ.)]

Эфиры γ-хлормасляной к-ты получают с очень хорошими выходами и без образования побочных продуктов введением сухого HCl-газа в кипящую смесь, содержащую примерно эквивалентные кол-ва γ-бутиролактона и одно- или многоатомного спирта в присутствии разбавителя, образующего азеотропную смесь с водой; при этом непрерывно удаляют образующуюся в результате р-ции воду. В качестве разбавителя пригодны CH_2Cl_2, $ClCH_2CH_2Cl$, C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$. После отделения воды разбавитель возвращают обратно в реакционный аппарат. В. У.

23435 П. Получение три-*н*-бутилового эфира аконитовой кислоты. Баггетт, Браун (Production of tri-n-butyl aconitate. Baggett Claude,

J r, B r o w n J o h n H., J r) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2708676, 17.05.55

Для получения указанного эфира: а) смешивают щел.-зем. соль аконитовой к-ты по крайней мере с 10%-ным избытком от стехиометрич. кол-ва сильной водн. минер. к-ты, поддерживая смесь при 25—50° до окончания разложения соли аконитовой к-ты минер. к-той, и отделяют некоторое кол-во осадка от полученного водн. р-ра аконитовой к-ты; б) по крайней мере 3 раза извлекают водн. р-р *н*-бутиловым спиртом (I) (общее кол-во 1—7 объемов I на 1 объем водн. р-ра) и отделяют экстракт от водн. фазы; в) к объединенным экстрактам прибавляют катализатор этерификации и кипятят с одновременным фракционированием при т-ре реакционной массы <150°, причем сначала отгоняется азеотропная смесь воды с I, а затем почти весь I; г) остаток подвергают фракционной перегонке для выделения чистого эфира. В. У.

23436 П. Способ получения продуктов сложноэфирного характера путем реакции многоосновных карбоновых кислот с одно- и многоатомными органическими гидроксилсодержащими соединениями. Г ю н д е л ь, Г и л о й (Verfahren zur Herstellung von esterartigen Erzeugnissen aus mehrbasischen Carbonsäuren sowie ein- oder mehrwertigen organischen Hydroxylverbindungen. G ü n d e l W o l f g a n g, G i l o y F r a n z) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 2694, 13.11.54

Способ получения продуктов сложноэфирного характера путем взаимодействия многоосновных карбоновых к-т (I) с одно- (II) и многоатомными (III) органич. гидроксилсодержащими соединениями отличается тем, что I, имеющие ⩾ 3 атомов С и могущие содержать заместители, напр. алкил-, окси,- алкокси- и ацилоксигруппы, вводят в р-цию с ациклич. или алициклич. II, имеющими ⩾ 12 атомов С и могущими содержать окси-, алкокси- и ацилоксигруппы, таким образом, что остается свободной одна карбоксильная группа, и получившийся кислый эфир этерифицируют III. Углеродная цепь III может быть разорвана атомом О. 270 ч. олеилового спирта и 105 ч. тонкоизмельченной лимонной к-ты при перемешивании в токе H_2 постепенно нагревают до 195°, пока не отгонится 27—28 ч. воды. После охлаждения добавляют 46 ч. этиленгликоля и этерифицируют таким же образом, пока кислотное число смеси не станет < 3 и с избытком этиленгликоля не отгонится 9 ч. воды. Выход продукта р-ции 350 ч. Приведена этерификация адипиновой к-ты смесью насыщ. спиртов с гидроксильным числом 219 и затем глицерином. Продукты применяют для получения стабильных эмульсий типа «вода в масле». Б. Д.

23437 П. Способ получения амидов карбоновых кислот (Process for the production of acid amides) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 709573, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i83 (англ.)]

Амиды карбоновых к-т общей ф-лы $RCONH_2$ получают нагреванием соединений общей ф-лы RCHXCOOH, где R — алкил, арил, аралкил, циклоалкил или гетероциклич. остаток, X — Cl, Br, NH_2, SH или SCN, при 150—250° и давл. > 1 *ат* с водн. NH_4-полисульфидом, водн. NH_4HS (1—15 молей NH_3, 0,1—5 молей NH_4HS на 1 *л*) или смеси 4—16 молей на 1 *л* (12 молей на 1 *л*) водн. NH_3 и 5—10 молей S на 1 моль карбоновой к-ты, преимущественно в присутствии органич. р-рителя (спирт, диоксан, пиридин). Смесь 50 *г* α-броммасляной к-ты, 200 *мл* водн. NH_4HS, содержащего 3,1 моля H_2S на 1 *л*, 10,1 моля NH_3 на 1 *л*, 30 *г* растворенной S и 100 *мл* пиридина нагревают при 175—185° и давл. > 1 *ат*, после чего охлаждают и упаривают продукт досуха. Остаток растворяют в горячей воде и очищают углем; профильтрованную жидкость подщелачивают Na_2CO_3, извлекают эфиром и упариванием экстракта выделяют амид пропионовой к-ты, выход 18%. В. У.

23438 П. Усовершенствование способа получения амидов и замещенных пептидов. Я н г, Б а р б а р о (Perfectionnements aux procédés de préparation d'amides et de peptides substituées. Y o u n g R i c h a r d W., B a r b a r o A n t h o n y J.) [American Cyanamid Co]. Франц. пат. 1072309, 10.09.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1217 (франц.)]

Способ состоит в р-ции стехиометрич. кол-в тетраалкилпирофосфита или дигалоидфосфита с моно- или поликарбоновой к-той и первичным или вторичным амином или солью такого амина с к-той. Н. П.

23439 П. Способ получения амидов, производных хлормалоновой кислоты. Г е б а у э р (Verfahren zur Herstellung von Chlormalonsäureamidabkömmlingen. G e b a u e r R u d o l f) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 4991, 2.11.53

Амиды указанных к-т получают р-цией 5-хлорбарбитуровых к-т, содержащих при C_5, еще 1 заместитель, с водн. NH_3 или $(NH_4)_2CO_3$. Р-ция идет по ур-нию NHCOC(R)(Cl)CONHCO + H_2O = $H_2NCOC(R)(Cl)CONH_2$ + CO_2. Р-р 100 ч. 5-этил-5-хлорбарбитуровой к-ты в 200 объемн. ч. 12%-ного NH_3 нагревают 30 мин. при 100°. Реакционную массу охлаждают, кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают амид этилхлормалоновой к-ты, т. пл. 137°, выход 90%. А. Е.

23440 П. Способ получения фторсодержащих соединений. П а д б е р и, К р о п а (Fluorine compounds and their preparation. P a d b u r y J o h n J., K r o p a E d w a r d L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499474, 26.01.54

Вещества общей ф-лы $R_2NCOCF_2CF_2CONR_2$, где R — H или одновалентный углеводородный радикал, получают р-цией сложных эфиров общей ф-лы $R'OC(O)CF_2CF_2C(O)OR'$, где R' — низший алкил, с соединениями общей ф-лы R_2NH при т-ре не выше 200° и соотношении реагентов 2 моля амина на 1 моль эфира. В частности, тетрафторсукцинамид получают прибавлением 40 об. ч. ~28%-ного водн. NH_3 к р-ру диэтилтетрафторсукцината(49 вес.ч.) в спирте (100об.ч.) при охлаждении льдом, не допуская в начале р-ции нагревания смеси выше 50°, после чего реакционную массу оставляют на 30 мин. при т-ре ~20, затем снова охлаждают льдом, причем выпадает неочищ. тетрафторсукцинамид, который отфильтровывают, промывают спиртом, водой и снова спиртом. Чистый продукт сушат в вакууме. Патентуются в-ва общей ф-лы $R_2NCOCF_2CF_2COOR'$ и $R_2NCOCF_2CF_2CONR'_2$. Л. Г.

23441 П. Способ получения синильной кислоты. Г р о с с, Б е р г е р (Verfahren zur Herstellung von Blausäure. G r a s s O t t o, B e r g e r H e i n z) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Пат. ФРГ 915565, 27.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3002 (нем.)]

HCN получают из CH_4 или других углеводородов, O_2 или O_2-содержащих газов и NH_3, в особенности при высоких т-рах, с применением катализаторов из листов Pt или металлов Pt-группы или их сплавов (толщина листов выше 0,02 *мм*). При этом катализатор применяют в форме спиральной насадки, полученной путем спиральной намотки рифленых или рифленых и гладких Pt-листов с толщиной >0,02 (0,04—0,10) *мм*. В. У.

23442 П. Способ получения азотсодержащих соединений. М а к к е й (Procédé pour la préparation de composés azotés. M a c k a y J o h n s t o n e S.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1072662, 15.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1195 (франц.)]

Смесь цианамида с его полимерами получают нагреванием мочевины при 275—650° и давлении, близком

к атмосферному, в присутствии катализатора на основе силикагеля. Я. К.

23443 П. Способ получения гексаметилентетрамина. Мейснер (Verfahren zur Herstellung von Hexamethylentetramin. Meissner Josef). Австр. пат. 178898, 25.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9629 (нем.)]

Гексаметилентетрамин получают из NH_3 и CH_2O с использованием освобождающейся теплоты р-ции. Р-цию проводят при т-ре кипения реакционной смеси с применением повышенного или пониженного давления и общую теплоту р-ции используют в самом реакционном аппарате, как теплоту испарения. Дозирование NH_3 происходит, напр., таким образом, что нейтр. р-ция вытекающей смеси постоянно поддерживается с помощью прибора, регулирующего pH. Гексаметилентетрамин выделяют упариванием р-ра в вакуум-выпарном аппарате. В. Р.

23444 П. Способ получения изоцианатов. Ваганe, Вевер (Procédé de préparation des isocyanates. Vaganay Jean, Wevert Simone) [Etat Français, Defense Nationale et des forces armées]. Франц. пат. 1071628, 2.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1201 (франц.)]

При получении моно- и полиизоцианатов действием $COCl_2$ на амины, для отделения изоцианата используют р-ритель с т-рой кипения выше, чем у получаемого продукта (напр., диэтилфталат). О. С.

23445 П. Способ получения соли алкилгидразина (Verfahren zur Herstellung eines Alkylhydrazinsalzes) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 295048, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6589 (нем.)]

C_4H_9Br кипятят с 5 молями гидразина в спирте, смешивают с H_2SO_4 и отсасывают выделившийся сульфат бутилгидразина (т. пл. 140—141°), который является полупродуктом. Б. Д.

23446 П. Очистка мочевины. Кук (Urea purification. Cook Lucien H.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2701262, 1.02.55

Усовершенствование способа очистки мочевины (I), содержащей NH_4-карбамат (II) и воду, разложением II и удалением из зоны р-ции продуктов его разложения (NH_3 и CO_2) состоит в том, что процесс осуществляют в колонне с насадкой, орошаемой р-ром неочищ. I и р-ром чистой I через расположенные друг над другом (выше насадки) разбрызгиватели. Р-р чистой I, нагретый в выносном подогревателе, подают через верхний разбрызгиватель. При стекании по насадке р-ры смешиваются и нагреваются до т-ры разложения II. NH_3, CO_2 и часть паров воды отводят из верхней части колонны. Р-р чистой I выводят из нижней части колонны, часть его при помощи центробежного насоса рециркулируют в систему (через подогреватель). Приведена технологич. схема. Н. П.

23447 П. Продукты щелочной конденсации, содержащие азот, и способ их получения (Produits de condensation basiques contenant de l'azote et leur preparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1067483, 16.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 127 (франц.)]

Способ получения указанных в-в состоит в р-ции эфира ф-лы $ROCH_2X$, где R — углеводородный радикал, имеющий ⩾8 атомов С; X — остатки $\underline{OCH_2CH}$—, $HOCHCH_2Y$— или $HOCH_2CHY$— (Y — галоид), с полиамином ф-лы $HN(R^1)(ANR^2)_nANR^3R^4$, где А—алкилен, содержащий 2—4 атома С, R^1, R^2, R^3 и R^4— Н, алкил, аралкил, оксиалкил или остаток полигликолевого эфира, n — 0 или целое число. Если $n = 0$, то все R^1, R^2, R^3 и R^4 не могут быть атомами Н. В случае надобности продукты конденсации алкилируют. Продукты могут применяться для выведения красителей и как в-ва, способствующие равномерности пропитки при крашении. Н. П.

23448 П. Способ получения нитрооксиалкилнитроаминов. Бломкуист, Фидорек (Process of preparing nitroxy alkyl nitramines. Blomquist Alfred T., Fiedorek Fred T.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2678946, 18.05.54

Нитрооксиалкилнитроамины получают из вторичных аминов, содержащих ⩾1 алифатич. спиртовой группы и растворяющихся примерно в равном кол-ве безводн. HNO_3 с образованием жидкого р-ра. Для этого вторичный амин смешивают с примерно равным кол-вом безводн. HNO_3, полученную жидкую смесь подвергают обработке эквивалентным кол-вом ангидрида к-ты, обладающего дегидратирующим действием, в присутствии небольшого кол-ва Cl_2 или Br_2 в качестве катализатора. В. У.

23449 П. Способ получения хлоргидратов аминов, хлорированных в алифатическую цепь. Фейхтингер, Пушхоф (Verfahren zur Herstellung von in der aliphatischen Kohlenstoffkette chlorierten Aminhydrochloriden. Feichtinger Hans, Puschhof Siegfried) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 905372, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6588 (нем.)]

Действием Cl_2 на растворенные или суспендированные хлоргидраты аминов в алифатич. цепь аминов вводят Cl. Р-р *н*-пропиламина в CCl_4 нейтрализуют HCl, пропускают через него Cl_2 при т-ре кипения и облучении Hg-лампой; получают хлоргидрат *x*-хлор-*н*-пропиламина, т. пл. 140—150°. Аналогично получают хлоргидраты: *x*-хлор-*н*-бутиламина, т. пл. 180—190°; *x*-хлор-*н*-амиламина, т. пл. 170—180°; *x*-хлор-*н*-гексиламина, т. пл. 140—150°; *x*-хлорундециламина (масло); *x*-хлорди-*н*-бутиламина, т. пл. 260—270°; *x*,*x*-дихлорди-*н*-бутиламина, т. пл. 250—260°. Б. М.

23450 П. Метод рацемизации вторичных аминов. Ашнер (Method for stereo-chemical equilibration of secondary carbinamines. Aschner Thomas C.) [Smith, Kline and French Inter-American Corp.]. Канад. пат. 498480, 15.12.53

Метод рацемизации оптически активных вторичных аминов общей ф-лы RR′CHY, где атом С — центр асимметрии; Y — аминогруппа, моноалкиламиногруппа, имеющая ⩽8 атомов С, фенилалкиламиногруппа, имеющая ⩽10 атомов С, иминогруппа, имеющая ⩽10 атомов С, атом N которой связан с асимметрич. атомом С; R и R′ — различные радикалы (алкилы, имеющие ⩽8 атомов С, циклоалкилы, имеющие 5—8 атомов С, фенильная или фенилалкильная группа, алкил которой содержит ⩽8 атомов С, причем все указанные группы могут содержать в качестве заместителя алкил, имеющий ⩽8 атомов С, циклоалкил, имеющий ⩽6 атомов С, алкоксигруппу, имеющую ⩽8 атомов С, оксигруппу или диалкиламиногруппу, имеющую ⩽8 атомов С), в частности 1-фенил-2-аминопропана или 1-фенил-2-метиламинопропана, заключается в нагревании исходного в-ва в присутствии катализатора гидрирования. Л. Г.

23451 П. Получение гуанаминов. Саймонс (Preparation of guanamines. Simons John Kenson) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2684366, 20.07.54

Гуанамины получают взаимодействием дициандиамида с алифатич. или гомоциклич. динитрилами, каждая из CN-групп которых связана с атомом С, имеющим только простые связи (в случае алифатич. динитрилов), или связана с атомом С ароматич. ядра (в случае гомоциклич. динитрилов) в присутствии гидроокисей щел. металлов. Р-рителем служит спирт,

НО-группа которого находится у атома С, связанного с атомом Н. И. Ш.

23452 П. Способ получения эфиров α-глицериламинов. Уилкс, Стил (Procédé de preparation d'ethers d'alpha-glycerylamines. Wilkes Benjamin G., Jr, Steele Arthur B.). Франц. пат. 1076779, 29.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 501 (франц.)]

γ-Алкоксиэфиры α-глицериламинов общей ф-лы $CH_3(OC_2H_3R)_n\ OCH_2CHOHCH_2NH_2$ (R — H или CH_3, $n = 1$ или 2) получают действием NH_4OH при 10—60° в жидкой фазе на $CH_3(OC_2H_3)_n\ OCH_2CHCH_2O$ (кольцо) или $CH_3(OC_2H_3)_n\ OCH_2CH(OH)CH_2Cl$. Получаемые эфиры могут применяться как эмульгирующие, моющие и неионогенные диспергирующие средства. Я. К.

23453 П. Способ получения аминокетонов. Ассер (Verfahren zur Herstellung von Aminoketonen. Asscher Meier) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 887651, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3004—3005 (нем.)]

Аминокетоны и их соли получают р-цией в-ва общей ф-лы C_6H_5RO (R — H, ацил, алкил или аралкил) с нитрилом общей ф-лы $NCCH_2NR'R''$ (R' и R''— H, алкил или аралкил) или его солью с сильной минер. к-той в присутствии $AlCl_3$ и подходящего р-рителя (напр., $C_6H_5NO_2$), а также с введением HCl-газа, при 0—70°, продукт растворяют в воде, содержащей тартрат щел. металла, и осаждают подщелачиванием. Из хлоргидрата N-метиламиноацетонитрила, C_6H_5OH, $AlCl_3$ и HCl в C_6H_5Cl получают 4'-(1-оксифенил)-2-метиламиноэтанон. Получены также хлоргидраты 1-(4'-метоксифенил)-2-метиламиноэтанона [т. пл. 211—214° (разл.)], 1-(4'-бензилоксифенил)-2-метиламиноэтанона [т. пл. 243—245° (разл.)] и 1-(4'-оксифенил)-2-изопропиламиноэтанона. В. У.

23454 П. Ненасыщенные нитрилы (Unsaturated nitriles) [The Distiller's Co. Ltd.]. Австрал. пат. 162157, 7.04.55

Очистку ненасыщ. нитрилов, загрязненных соответствующим ненасыщ. альдегидом и HCN, осуществляют проведением р-ции между альдегидом и HCN с целью получения продукта конденсации, в который входит полностью одна из примесей, и последующим, после отделения продукта конденсации, фракционированием остаточной смеси. Я. К.

23455 П. Способ получения метакрилонитрила. Прилл (Methacrylonitrile process. Prill Erhard J.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 508085, 14.12.54

Жидкую реакционную смесь, содержащую продукт присоединения (ПП) NOCl к изобутилену, ароматич. третичное N-основание и ангидрид алифатич. к-ты (оба последних, в частности в кол-вах, по меньшей мере эквивалентных первый кол-ву HCl, второй кол-ву воды, которые могут быть образованы взятым кол-вом исходного ПП) нагревают до образования хлоргидрата азотистого основания и метакрилонитрила. Жидкую реакционную смесь, содержащую указанный ПП и не менее, чем по 1 *моль-экв* (от кол-ва взятого ПП, рассматриваемого как мономер), ангидрида алифатич. к-ты, в частности $(CH_3CO)_2O$, и ароматич. третичного азотистого основания, содержащего пиридиновый цикл с углеводородным радикалом по крайней мере в одном α-положении (в частности 2,4-лутидиновой фракции) нагревают под атмосферным давлением и отгоняют образующийся метакрилонитрил (в частности при т-ре не ниже 120°, но не выше т-ры кипения 2,4-лутидиновой фракции). Я. К.

23456 П. Получение 1,4-дицианбутилена-2. Хейгер (Preparation of 1,4-dicyano-2-butene. Hager Glenn F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 508135, 14.12.54

Продукт присоединения 2 атомов галоида (Cl, Br) к бутадиену-1,3 обрабатывают цианидом щел. металла (в частности NaCN) в водн. кислой среде (pH 1—7) в присутствии буферного в-ва (БВ) в кол-ве, достаточном для регулирования pH среды, а также и в присутствии Cu-соли в качестве катализатора. Р-цию между NaCN и 1,4-дихлорбутиленом-2 проводят при 40—150° и pH среды 1—7 в присутствии лишь одного БВ или при 80—100° и pH среды 4—6,5 в присутствии БВ и Cu-соли. Я. К.

23457 П. Получение диалкоксиалканнитрилов. Эриксон (Preparation of dialkoxyalkanenitriles. Erickson John G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504101, 6.07.54

Вещества общей ф-лы $RC(OR')_2CN$ получают р-цией HCN с ортоэфиром ф-лы $RC(OR')_3$, где R — H, алкил или арил, R'— алкил, при 20—200°. В частности, диметоксиацетонитрил получают р-цией HCN и $HC(OCH_3)_3$ в присутствии $ZnCl_2$; α,α-диметоксипропионитрил получают р-цией HCN с $CH_3C(OCH_3)_3$ в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Н. П.

23458 П. Получение α-гидроперфторнитрилов. Ла-Зерт (Preparation of alpha-hydroperfluoronitriles. La Zerte James D.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2704769, 22.03.55

Алифатические галоидированные нитрилы общей ф-лы $R_fR'_fCFCH(R''_f)CN$, где R_f, R'_f и R''_f — F или перфторалкилы, получают р-цией в жидкой фазе безводн. NH_3 и пергалоидолефина, общей ф-лы $R_fR'_fCFC(R''_f)=CX_2$, где X — галоид. При р-ции происходит отщепление HX. Б. Д.

23459 П. Способ расщепления тиоэфиров (Process for splitting thioethers) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 717372, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, 769 (англ.)]

Меркаптаны ф-лы RSH получают с хорошим выходом обработкой $R'CH_2SR$ (R'— арил, а R — остаток тиазола, оксазола, глиоксалина, пиразола, триазола, пиридина или пиримидина) $AlBr_3$ в инертном р-рителе. 103 *г* 5-иод-2-бензилтио-4-оксипиримидина быстро вводят в смесь 500 *мл* толуола и 88,3 *г* $AlBr_3$, нагревают смесь 6 час. при 60—65°, прибавляют 50 *мл* воды в течение 1 часа при т-ре ниже 40°, перемешивают 30—40 мин., добавив еще 50 *мл* воды, фильтруют, осадок обрабатывают 140 *мл* горячего спирта, отфильтровывают, растворяют в 455 *г* воды и 11,3 *г* NaOH при 65°, р-р осветляют углем и обрабатывают избытком CH_3COOH, получают 5-иод-4-окси-2-меркаптопиримидин, т. пл. 219—221°. Аналогично получены 5-хлор-4-окси-2-меркаптопиримидин, т. пл. 262—266° (разл.), 2-меркаптобензимидазол, т. пл. 298°, 2-меркаптобензоксазол, т. пл. 196° и 2-меркаптотиазол, т. пл. 177—178°. Я. К.

23460 П. Получение сложных эфиров дитиосалициловой кислоты. Шлаудеккер (Esterification of dithiosalicylic acid. Schlaudecker George F.) [Maumee Development Co.]. Пат. США 2705242, 29.03.55

Указанные в-ва получают нагреванием суспензии дитиосалициловой к-ты (**I**) в одноатомном спирте, содержащем <8 атомов С, при 65—125° в присутствии минер. к-ты (H_2SO_4, H_3PO_4, HCl) как катализатора. Молярное отношение спирт : **I** = 10 : 1 — 1 : 1; отношение кислотных эквивалентов катализатора и **I** должно быть 0,3 : 1—2,0 : 1. М. Л.

23461 П. Сульфонаты пентаэритрита. Бакман (Pentaerythrityl sulfonates. Buchman Edwin R.) [Research Corp.]. Пат. США 2703808, 8.03.55

Вещества общей ф-лы $C(CH_2OSO_2R)_4$, где R — алкил или арил, получают обработкой пентаэритрита в пи-

ридине сульфохлоридом общей ф-лы RSO_2Cl при т-ре ⩽30°. М. Л.

23462 П. Способ получения соли полиэфира серной кислоты (Verfahren zur Herstellung eines Salzes eines neuen Polyschwefelsäureesters) [F. Hoffmann-La Roche und Co., A.-G.]. Швейц. пат. 292592, 2.11.53 [Chimia, 1954, 8, № 1, 24 (нем.)]

Полиэфир серной к-ты получают р-цией хлорсульфоновой к-ты с метиловым эфиром метилглюкозида полигалактуроновой к-ты. К. М.

23463 П. Способ получения N-ацилированных β-алкил- или β-арилсеринов. Чубар (Procédé de préparation des β-alcoyl ou arylsérinols N-acyles. Tchoubar Bianka) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1068620, 29.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1220 (франц.)]

Указанные в-ва получают восстановлением соответствующих замещ. оксазолинов $LiAlH_4$ или подобным восстановителем. Н. П.

23464 П. Метод получения ε-капролактама и его производных. Рац, Эльснер (Verfahren zur Herstellung von ε-caprolactam und seinen Derivaten. Ratz Heinz, Elsner Horst) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel und Co.]. Пат.ФРГ 887200, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4262 (нем.)]

ε-Капролактам и его производные получают непрерывным методом путем взаимодействия циклич. моно- или дикетонов, кетогруппы которых являются составной частью гидрированного ароматич. цикла (напр., циклогексанона), с водн. р-ром NaN_3 в присутствии конц. HCl или HCl-газа при 20—30°. Из циклогексанона получен ε-капролактам, т. заст. 67,5°; из метилциклогексанона получен метилкапролактам, т. кип. 150—153°/16 *мм*. И. Ш.

23465 П. Способ получения технически ценных производных аминосульфокислот. Мецгер (Verfahren zur Herstellung von technisch wertvollen Abkömmlingen von Aminosulfonsäuren. Metzger Albert). Пат. ГДР 764489, 9.07.54

Технически ценные производные аминосульфокислот получают р-цией моносульфокислот, содержащих первичную аминогруппу, в щел. среде не меньше чем с 2 молями низших галоидкарбоновых к-т при т-ре ~25°. 12,5 *г* таурина обрабатывают при 25° в щел. р-ре 25 *г* $ClCH_2COOH$ (I), поддерживая щел. р-цию до окончания р-ции, после чего р-р выпаривают. 21 *г* сульфаниловой к-ты аналогично обрабатывают 20 *г* I, после чего р-р сушат в распылительной сушилке. 10 *г* аминосульфокислоты в присутствии NaOH смешивают с 20 *г* I, вносимой по частям, при 25°, после чего р-р упаривают в вакууме. В. У.

23466 П. Гидролиз органических галоидсиланов (Hydrolysis of organohalogenosilanes) [General Electric Co.]. Австрал. пат. 161930, 31.03.55

Непрерывный гидролиз органич. хлорсиланов проводят путем одновременного и непрерывного введения смеси органич. хлорсилана и воды в цикл и частичным удалением из системы образующихся органич. полисилоксанов и воды, содержащей к-ту, которые разделяют. Не гидролизовавшиеся органич. полисилоксаны и кислые воды вновь вводят в систему вместе с новым кол-вом воды и органич. хлорсилана. В. У.

23467 П. Способ получения алкилгалоидсиланов. Барри (Alkylhalosilanes and method of making same. Barry Arthur J.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 498412, 15.12.53

Высшие дигалоидсиланы общей ф-лы $RSiX_2H$, (R — алкил, содержащий ⩾10 атомов C; X — галоид), в частности, монолаурилдихлорсилан, т. кип. 156—158°/15 *мм*, или стеарилдихлорсилан, получают р-цией соответствующего алкилгалогенида (хлорида или бромида) с металлич. Mg, с образованием Mg-органич. производного, и медленным прибавлением последнего к $SiHCl_3$ (⩾3 мол. эквивалентов) в абс. эфире при т-ре не выше 10° (0—10°). Полученные соединения очищают перегонкой. Л. Г.

23468 П. Способ получения органических фосфинов. Браун (Process for producing an organic phosphine and the resulting product. Brown H. C.) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 710117, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i88 (англ.)]

Предложен общий и доступный способ получения органич. фосфинов, в частности моно- и дифосфинов общих ф-л RPH_2 и $R'R''PH$, где R, R' и R'' — насыщ. алкил. Олефиновые соединения реагируют с PH_3 в присутствии сильных к-т, не обладающих окисляющим действием, а также в присутствии инертного р-рителя (насыщ. жидкого углеводорода) или без него. В качестве олефиновых соединений приведены C_2H_4, изобутилен, стирол, бутадиен, циклопентадиен, дивинилбензол, лимонен и циклогексен; в качестве к-т — HF, HBr, H_3PO_4, CF_3COOH, сульфокислоты, BF_3 и BF_3-комплексные соединения с O-содержащими соединениями (напр., с эфиром, фенолом, этилацетатом, CH_3COOH, CH_3CHO или ацетоном). Р-цию ведут при 0—250° и молярном отношении PH_3 к олефиновому соединению преимущественно 2—10 : 1. Р-ция проходит и при 1 *ат*, хотя парц. давление PH_3 в реакционной зоне обычно поддерживают выше 10 *ат* (20—100 *ат*). Приведено большое кол-во примеров. В. У.

23469 П. Способ получения тетраэтиловых эфиров 3-фосфонопропан-1,1-дикарбоновой кислоты. Тони (Tetraethyl esters of 3-phosphonopropane-1,1-dicarboxylic acid and process. Tawney Pliny O.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 503084, 25.05.54

Указанные в-ва общей ф-лы $(ROOC)(R^1)(R^2OOC)C$-$CH_2CH_2P(O)(OR^3)(OR^4)$, где R, R^2, R^3 и R^4 — алкилы, R^1 — H или алкил, получают р-цией диалкиловых эфиров малоновой или моноалкилмалоновой к-ты с диалкиловым эфиром этиленфосфиновой к-ты в присутствии катализатора с основными свойствами. В частности, тетраэтиловый эфир 3-фосфонопропан-1,1-дикарбоновой к-ты получают р-цией диэтилового эфира этиленфосфиновой к-ты с диэтиловым эфиром малоновой к-ты в присутствии соли щел. металла диэтилового эфира малоновой к-ты. Е. К.

23470 П. Получение эфиров алканфосфиновых кислот. Льюис, Стейнер (Preparation of esters of alkane-phosphonic acids. Lewis Allen H., Stayner Richard D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2670367, 23.02.54

Оксиалкиловые эфиры фосфиновой к-ты, имеющей длинную цепь атомов C, получают р-цией при 20—200° 1 моля алканфосфиновой к-ты, содержащей в алкиле 10—18 атомов C, с 1—20 молями окиси олефина с 2—4 атомами C. Н. П.

23471 П. Производство алкилсвинцовых соединений. Шапиро, Крон (Manufacture of alkyllead compounds. Shapiro Hymin, Krohn Ivan F.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2688628, 7.09.54

Сплав Pb с Na, содержащий ~20—22 вес.% Na, обрабатывают неразб. алкилирующим агентом (алкилсульфатом и алкилфосфатом). Обработку ведут при 110—150°, в присутствии термич. стабилизатора для образующегося алкилсвинцового соединения. М. Х.

23472 П. 6-метил-8-(1'-окси-2',6',6'-триметилциклогексил)-окта-3,5-диен-7-ин-2-ол. Эванс [6-Methyl-8-(1'-hydroxy-2' : 6' : 6'-trimethylcyclohexyl)-octa-3 : 5-dien-7-yn-2-ol. Evans Ronald M.] [Glaxo Lab. Ltd]. Канад. пат. 505472, 31.08.54

Указанное в-во получают р-цией магнийгалогенида 6-метилокта-3,5-диен-7-инола, общей ф-лы $XMgC\equiv\equiv CC(CH_3)=CHCH=CHCH(CH_3)OMgX$, где X — Cl

или Br, с 2,6,6-триметилциклогексаноном в присутствии инертного органич. р-рителя (алифатич. и алициклич. простого эфира с 4—10 атомами С, в частности, диэтилового или ди-*н*-бутилового) при т-ре от —20 до +60° с последующим разложением магнийорганич. комплекса водой. Н. П.

23473 П. Гидроперекиси (Hydroperoxides) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Англ. пат. 700546, 2.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 572 (англ.)]

Гидроперекиси, образующиеся при жидкофазном окислении алициклич. или ароматич. углеводородов O_2-содержащим газом, выделяют из реакционной смеси адсорбцией с последующим вымыванием полярным р-рителем. В качестве катализатора окисления применяют предпочтительно Co-соли, напр. Co-нафтенат. Т-ра окисления 30—200°; давление до 70 (3,5—52,5) *ат*. Так, циклогексан (I) окисляют воздухом при 130° и 14 *ат*, получая жидкость, содержащую 1,7% гидроперекиси циклогексана (II). Отделяют воду и пропускают продукт через активированную Al_2O_3 (100 ч. жидкости на 40 ч. адсорбента), получают практически чистый I, возвращаемый на окисление. Al_2O_3 регенерируют, промывая CH_3OH, последний извлекает II. Нагреванием II до 100° с 50%-ной водн. HNO_3, содержащей 0,05 вес.% NH_4-ванадата, получают адипиновую к-ту (выход 75—90% на израсходованный I). При окислении циклогексена и метилциклогексена воздухом при 30° получают соответствующие перекиси с конц-ией 4,07 и 1,56%. Б. М.

23474 П. Способ получения альдегидов и их производных из дициклопентадиена (Process for the production of aldehydes and aldehyde derivatives from dicyclopentadiene) [Ruhrchemie A.-G.]. Инд. пат. 49637, 8.12.53

Альдегиды и их производные получают частичным гидрированием дициклопентадиена при т-ре <100° с последующим присоединением к гидрированному продукту CO и водорода в условиях р-ции оксосинтеза. М. М.

23475 П. Оксоциклопентанолы с насыщенными алкильными боковыми цепями. Такеи (Oxocyclopentanols with saturated alkyl side chain. Takei Sankichi) [Scientific Insect Control Institute, Inc.]. Япон. пат. 5015, 2.10.53 [Chem. Abstrs,1955, **49**, № 11, 7592 (англ.)]

К 13 *г* Na в 200 *мл* эфира приливают по каплям 30 *мл* CH_3OH, эфир и CH_3OH удаляют, остаток обрабатывают 165 *г* диэтилкарбоната при 90°, приливают 45 *г* метилпропилкетона в 55 *г* диэтилкарбоната, образовавшийся CH_3OH и диэтилкарбонат отгонят в вакууме, остаток гидролизуют ледяной водой и CH_3COOH; перегонкой полученного продукта выделяют 70 *г* $C_2H_5CH_2COCH_2COOC_2H_5$ (I), т. кип. 83—85°/9 *мм*. 50 *г* I гидролизуют 100 *г* 15%-ного NaOH, пропускают CO_2 до pH 8, 5, прибавляют 50 *г* CH_3COCHO (доведенного до pH 8,5, прибавлением NaOH) и получают $CH_3COCH(OH)CH_2COCH_2C_2H_5$ (II) в виде масла. (II) подщелачивают 5 *г* NaOH, оставляют стоять несколько часов для циклизации, подкисляют HCl, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 17 *г* 2-этил-3-метил-2-циклопентенол-4-она-1 (этитрона) (III), т. кип. 107—110°/10,7 *мм*; 2,5-динитробензойный эфир III имеет т. пл. 125—126°. 2-метильное или 2-пропильное производное III получают при применении $CH_3COC_2H_5$ или $CH_3COC_4H_9$ в качестве исходных в-в. В. У.

23476 П. Метод получения оксимов алициклических кетонов. Хопф, Шик (Verfahren zur Herstellung von Oximen cycloaliphatischer Ketone. Hopff Heinrich, Schickh Otto von) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 900094, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9393 (нем.)]

Оксимы алициклич. кетонов, являющиеся промежуточными продуктами, получают непрерывным методом путем прибавления соли нитроциклоалкана с щел. металлом (преимущественно в виде водн. р-ра) к водн. р-ру эквимолярного кол-ва (или избытка) соли гидроксиламина. Доведением pH р-ра до 3—4 осаждают оксим. Из Na-соли нитроциклогексана получен циклогексаноноксим, т. пл. 90°. И. Ш.

23477 П. Способ получения осерненных терпенов. Поттер (Verfahren zur Herstellung sulfurierter Terpene. Potter Edward Barrie Vernon) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 879838, 15.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 966 (нем.)]

Осернение органич. соединений, напр. жирных масел, ненасыщ. жирных к-т, их эфиров, или терпенов, достигается прибавлением S при т-ре ~135—200° в присутствии ускорителей вулканизации каучука (тетраметилтиурамдисульфид), причем т-ру экзотермич. р-ции поддерживают постоянной путем впрыскивания воды (приведена диаграмма). По другому способу содержащиеся в реакционной смеси низкокипящие, преимущественно несульфурированные составные части, по крайней мере, частично удаляются перегонкой с водяным паром при т-ре ниже т-ры разложения сульфурированных терпенов, напр. при 100—130°, а смолистые составные части в случае надобности (до или после отгонки с паром) высаживают р-рителями, напр. пентаном или петр. эфиром, причем обычная промывка, напр. щелочами, не требуется. Смесь (в %) 73 дипентена, 27 S, 1 меркаптобензтиазола и 0,5 дифенилгуанидина нагревают 1,5 часа до 100° и после удаления H_2S, 6 час. при 175°; затем перегоняют с водяным паром. Продукты применяют как добавки к смазочным маслам. Б. Д.

23478 П. Дициклопентадиенилникель и способ его получения. Томас (Dicyclopentadienylnickel and method. Thomas John Cunningham) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680758, 8.06.54

Дициклопентадиенилникель получают р-цией циклопентадиенилмагнийгалогенида с Ni-галогенидом (в обоих в-вах ат. вес галоида должен быть ⩾ 35) в безводн. среде при 0—150°. Н. П.

23479 П. Конденсация ароматических соединений с ненасыщенными органическими соединениями в присутствии смешанных катализаторов. Пайнс, Ипатьев (Condensation of aromatic compounds with unsaturated organic compounds in the presence of mixed catalysts. Pines Herman, Ipatieff Vladimir N.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2688044, 31.08.54

Конденсацию не имеющих сопряженных двойных связей олефинов с ароматич., карбоциклич. или гетероциклич. соединениями, ароматич. ядро которых связано с атомом С, соединенным с H и углеводородным радикалом (напр., алкилом, циклоалкилом, алкилциклоалкилом, арилалкилом), проводят в обычных условиях р-ции конденсации в присутствии щел. металла и гетероциклич. соединения, отличного от указанного выше ароматич. реагента и содержащего цикл, имеющий 4 или 5 атомов С и атом N. И. Ш.

23480 П. Производство ароматических углеводородов. Тейлор, Джонс, Нобл (Production of aromatic hydrocarbons. Taylor A. W. C., Jones D. G., Noble M. L.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 698954, 28.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 402 (англ.)]

Алифатические диоксисоединения, имеющие нормальную цепь, содержащую ⩾6 атомов С, напр. $HOCRR'CH = CHCR''R'''OH$ или $HOCRR'(CH_2)_2CR''R'''OH$ (R, R', R'' и R'''—H, CH_3, C_2H_5, *н*-

или *изо*-C_3H_7), в частности, 2,5-диметилгексен-3-диол-2,5 и (или) 2,5-диметилгександиол-2,5 (полученные частичным или полным гидрированием в присутствии тонкоизмельченного Pd, частично отравленной Pt, Ni или частично выщелоченного Ni-Al- или Fe-Al-сплава 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, в свою очередь полученного взаимодействием ацетона с C_2H_2 в присутствии KOH или алкоголята K) пропускают при 300—700° желательно в смеси с инертным газом (H_2 или N_2) над катализатором — металлом VIII группы, напр. Pt на C или другом инертном носителе или окисью Cr, Mo или V, предпочтительно на инертном носителе, напр. Al_2O_3. В результате образуются ароматич. углеводороды, в особенности *п*-ксилол. Так, 231 *г* 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 в CH_3OH, содержащем 50 *г* скелетного Ni, гидрируют при 50° и 250 *ат* и отфильтрованный р-р выпаривают; выход 197,3 *г* 2,5-диметилгександиола-2,5, т. пл. 84°. 100 *г* последнего в 250 *мл* CH_3OH пропускают с объемной скоростью 62 *мл/час* при 500° в присутствии H_2 (5 *л/час*) над 250 *мл* CrO_3— MgO — Al_2O_3 (13 : 2 : 85) и продукт р-ции (43,7 *г*) перегоняют; после отделения 9,5 *мл* воды получают 11,5 *г* 2,5-диметилгексана, 1,2 *г* диметилаллила, 2,7 *г* 2,5-диметилгексадиена-2,4, 0,1 *г* *м*-ксилола, 14,9 *г* *п*-ксилола, 0,1 *г* толуола и 3,6 *г* диметилгексанов. Я. К.

23481 П. Алкилирование бензола полимерными олефинами с длинной цепью с применением серной кислоты в качестве катализатора. Донливи, Бейзер (Alkylation of benzene by long chain polymeric olefins using sulfuric acid catalyst. Donleavy John J., Baizer Manuel M) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 492946, 19.05.53

Усовершенствование способа получения ароматич. соединений с длинной алкильной цепью (моющие средства) конденсацией C_6H_6 со способными расщепляться олефинами с 8—20 атомами C состоит в том, что олефин вводят при 5—40° в течение 10—60 мин. в дисперсию C_6H_6 в H_2SO_4 в кол-ве 0,5—2 молей C_6H_6 и $\geqslant 2$ молей H_2SO_4 на 1 моль олефина. В частности, смесь расщепляемых олефинов с 12—14 атомами C (напр., смесь, кипящую в основном между 200° и 240° под атмосферным давлением и обладающую уд. в. ~0,8 и бромным числом ~85) вводят при 5—40° в течение 10—20 мин. в быстро перемешиваемую дисперсию C_6H_6 в конц. H_2SO_4 (0,7—1 моль C_6H_6 и 3—4 моля H_2SO_4 на 1 моль олефина), в частности, в дисперсию C_6H_6 в 88—98%-ной H_2SO_4 (0,5—2 моля C_6H_6 и $\geqslant 2$ молей H_2SO_4 или 1 моль C_6H_6 и ~4 моля H_2SO_4 на 1 моль олефина) и перемешивают при этой т-ре дополнительно 1—2 часа. Я. К.

23482 П. Каталитическая конденсация ароматических соединений с непредельными соединениями. Пайнс, Ипатьев (Catalyzed condensation of aromatic compounds with unsaturated organic compounds. Pines Herman, Ipatieff Vladimir N.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2670390, 23.02.54

Усовершенствование способа алкилирования ароматич. в-в, имеющих при связанном с ядром, атоме C насыщ. углеводородного остатка, $\geqslant 1$ атома H, заключается в проведении р-ции в присутствии щел. металла и ацетиленового углеводорода. Л. Г.

23483 П. Способ введения хлорметильной группы в ароматические углеводороды. Габлер, Мюнх (Verfahren zur Einführung von Chlormethylgruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe. Gabler Rudolf, Münch Werner) [VEB Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck»]. Пат. ГДР 5314, 29.06.53

Способ введения хлорметильной группы в ароматич. углеводороды действием формальдегида (I) в присутствии HCl в водн. среде отличается тем, что исходный I не содержит CH_3OH. Последнее лучше всего достигается путем применения параформа (II). 128 ч. $C_{10}H_8$ суспендируют в смеси 100 ч. 23—40%-ного водн. I, свободного от CH_3OH (или 33 ч. II), и 400 ч. конц. HCl и нагревают 6—7 час. при 70—75°, пропуская HCl. Выход хлорметилнафталина 75—80%, т. кип. 150—160°/15 *мм*. Этилбензол → *п*-хлорметилэтилбензол, выход 78—84%, т. кип. 95—100°/16 *мм*; *п*-ксилол →2'-хлорпсевдокумол, выход 60—75%, т. кип. 121—125°/17 *мм* и 2,'5'-дихлордурол, выход 50—60%, т. пл. 90°. Б. Д.

23484 П. Стабилизация неочищенных алкилфенолов. Стивенс, Кемп (Stabilization of phenol alkylates. Stevens Donald R., Camp Samuel C.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2673834, 30.03.54

Дезалкилирование кислых неочищ. алкилированных фенолов при высокой т-ре предупреждают промывкой некислым водн. реагентом до удаления водорастворимых и нейтр-ции кислых в-в. Промытые алкилфенолы выдерживают с адсорбентом при 70—150° в течение времени, достаточного для стабилизации, но недостаточного для дезалкилирования. Н. П.

23485 П. Способ гидрирования олефиновых боковых цепей фенолов и эфиров фенолов, галоидированных в ядро. Шукман (Verfahren zum Hydrieren olefinischer Seitenketten kernhalogenierter Phenole und Phenoläther. Schuckmann Gustav von) [Farbenfabricken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 917069, 23.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2775 (нем.)]

Гидрирование олефиновых боковых цепей в указанных в-вах производят действием активного H_2 при низкой т-ре и под давлением, в присутствии р-рителей (CH_3OH, C_6H_6, диоксан, этилацетат), при разбавлении >1 : 1, предпочтительно >1 : 2. Из *п*-хлор-*о*-аллилфенола в CH_3OH над Ni при 50 *ат* получают *п*-хлор-*о*-пропилфенол. Б. Д.

23486 П. 2,6-*бис*-(оксиметил)-*п*-крезол. Абе [2,6-Bis-(hydroxymethyl)-*p*-cresol. Abe Joshiro]. Япон. пат. 3120, 3.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4022 (англ.)]

Смесь 4 *г* NaOH в 18 *г* 40%-ного CH_2O и 10,8 *г* *п*-$CH_3C_6H_4OH$ нагревают 30 мин. при 55—60°, оставляют на 14 час., подкисляют CH_3COOH, отфильтровывают продукт р-ции и промывают его водой; выход 12,7 *г* (75% теор.) 4,2,6-$H_3C(HOCH_2)_2C_6H_2OH$, т. пл. 133—134° (из этилацетата). Я. К.

23487 П. Производство хлоркрезола. Фостер (Manufacture of chlorocresols. Foster Reginald T.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 495949, 8.09.53

Монохлор-*о*-крезол (I) получают введением Cl_2 в расплавленный *о*-крезол в отсутствие р-рителя при 80—100° до содержания Cl в продукте р-ции 0,9—1,2 (0,9—1,0) *г-атома* на 1 моль I. Продукт р-ции подвергают фракционированной перегонке и выделяют по крайней мере одну фракцию, являющуюся практически чистым I. М. М.

23488 П. Способ получения пентахлорфенола и октахлорциклогексенона (Process for the preparation of pentachlorophenol and octachlorocyclohexenone) [Goodrich Co.]. Англ. пат. 716995, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 767 (англ.)]

C_6H_5OH превращают последовательно при 120—140° в присутствии галогенида металла ($FeCl_3$) в $C_6H_2Cl_3OH$ и C_6HCl_4OH, после чего добавляют 10—50 мол.% октахлорциклогексенона (I) для поддержания смеси в жидком состоянии и продолжают хлорирование при 120—140° до образования C_6Cl_5OH и I. 5112 ч. Cl_2 пропускают в течение ~6 час. при 130° через 2256 ч. C_6H_5OH, после чего добавляют 113 ч.

$FeCl_3$. После поглощения >29 молей Cl_2 при 130° в течение 3,2 часа добавляют 1302 ч. I и продолжают хлорирование 19,5 часа при 120—140°; выход I — 100%. При менее продолжительном хлорировании получают смесь I и C_6Cl_5OH. Я. К.

23489 П. Способ получения галоидгидриновых эфиров фенолов (Verfahren zur Herstellung von Halogenhydrinäthern von Phenolen) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Швейц. пат. 285136, 5.01.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4947 (нем.)]

Указанные эфиры получают р-цией фенола с галоидсодержащим эпоксисоединением в присутствии катализатора [$Ca(OH)_2$, Ca-алкоголят или Ca-фенолят] при т-ре от 0° до т-ры разложения реагирующих в-в (оптимально 50—100°) и повышенном давлении. Полезно наличие 4—9 молей воды на 1 моль Ca-соединения. Н. П.

23490 П. Производство хлорированных феноксисоединений. Фостер, Беннетт (Manufacture of chlorinated phenoxy compounds. Foster Reginald T., Bennett Nicholas) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 504845, 3.08.54

2,4-дихлорфеноксисоединения получают хлорированием расплавленного фенола до образования продукта, содержащего в молекуле 1,85—2,25 атома Cl (т. заст. ~34°, d^{40} 1,40—1,42 *г/мл*). Этот продукт обрабатывают α-галоидалкилкарбоновой к-той в присутствии основания. Н. П.

23491 П. Способ получения замещенных фениловых эфиров. Вейссенбургер (Verfahren zur Herstellung substituierter Phenyläther. Weißenburger Helmut). Пат. ФРГ 882404, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3003 (нем.)]

Замещенные фениловые эфиры общей ф-лы $XC_6H_2O(C_nH_{2n}O)_mR$ (X — H, нитрогруппа или галоид; R — H, алкил, арил или замещ. арил; *n* — 2 или 3; *m* — целое число) получают р-цией соответствующих галоидбензолов с щел. или щел.-зем. соединениями гликолей (I) или гликолевых эфиров (II) общей ф-лы $HO(C_nH_{2n}O)_mR$ лучше в присутствии р-рителя при т-ре $<170°$. В качестве р-рителя применяют, в частности, диоксан, I или II. Можно вести р-цию в присутствии воды и (или) суспендированных гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов. I и II, полученные из окисей алкиленов р-цией с водой, алифатич. или ароматич. оксисоединениями, применяют без выделения в чистом виде. Смешивают 200 ч. этиленгликоля с 80 ч. 50%-ного NaOH, удаляют воду в вакууме, прибавляют 180 ч. 1,2,4-трихлорбензола, нагревают 4 часа при 140—155°, отфильтровывают NaCl и перегонкой в вакууме выделяют 2,4-дихлорфенил-β-оксиэтиловый эфир, т. кип. 152—158°/10 *мм*, и *бис*-(2,4-дихлорфенил)-этиленгликолевый эфир, т. пл. 130—131,5° (из сп.). Аналогично из трихлорбензола и Na-соединения гликольмоноэтилового эфира получают β-(2,4-дихлорфенокси)-диэтиловый эфир, т. кип. 140—145°/ /12 *мм*. Полученные эфиры применяют для дезинфекции, борьбы с сорняками, грибками и вредителями, получения смол, диэлектриков и взрывчатых в-в. В. У.

23492 П. Способ получения сложных эфиров оксисоединений ряда γ,δ-дифенилгексана. Шёллер, Инхоффен, Хёсс (Verfahren zur Herstellung von Estern von Oxyverbindungen der γ,δ-Diphenylhexanreihe. Schoeller Walter, Inhoffen Hans-Herloff, Höss Otto) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8385, 28.10.54

Способ отличается тем, что оксисоединения, в частности γ,δ-ди-(*n*-оксифенил)-гексан (I), обрабатывают ацилирующими средствами, способными ввести ацил, содержащий >2 атомов C, в частности C_2H_5CO и C_6H_5CO: к-тами, их ангидридами, галоидангидридами или соответствующими кетенами в кол-ве, достаточном для ацилирования всех имеющихся оксигрупп. Действуя различными агентами, получают смешанные эфиры. 5 *г* I растворяют в 250 *мл* 10%-ного KOH, встряхивают с 20 *мл* C_6H_5COCl и получают дибензоат I. Действием 1 моля бензойного ангидрида в пиридине получают монобензоат I, который дальнейшей обработкой р-ром $(C_2H_5CO)_2O$ в пиридине переводят в пропионат-бензоат I. 5 *г* I в 50 *мл* пиридина смешивают с 10 *мл* $(C_2H_5CO)_2O$ и через 2 дня упаривают р-р в вакууме. Получают дипропионат I, т. пл. 124—125° (из метанола). Продукты обладают физиологич. действием. Б. Д.

23493 П. Конденсации ароматических соединений с циклическими полиолефинами. Блок (Condensation of aromatic compounds with cyclic polyolefins. Bloch Herman S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2691686, 12.10.54

Способ состоит в конденсации ароматич. соединения (в частности, фенола), содержащего при цикле не менее одного замещаемого атома H, со смесью циклич. полиолефиновых углеводородов, имеющих конъюгированные и несопряженные непредельные связи и выделенных из комплексного соединения углеводорода с катализатором полимеризации. Конденсацию проводят в присутствии комплексов: $BF_3 \cdot C_2H_5OC_2H_5$, $AlCl_3 \cdot CH_3OH$, $SnCl_4 \cdot CH_3NO_2$ и $H_2SO_4 \cdot C_2H_5OC_2H_5$. Н. П.

23494 П. Производство гидроперекиси изопропилбензола. Брунинг, Шпильбергер, Дельфс (Manufacture of α,α-dimethylbenzylhydroperoxide. Bruning Eberhard, Spielberger Georg, Delfs Detlef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Канад. пат. 507176, 9.11.54

На изопропилбензол (I) действуют O_2 при повышенной т-ре (не выше т-ры кипения I), в частности при 65—115° в присутствии катализатора (К) металла переходной группы (в частности, в виде соединения, растворимого в I), конц-ия которого в реакционной смеси не должна превышать конц-ии того же К, разлагающего в течение 45 час. при 80° 0,1 ч. перекиси, содержащейся в смеси 15 вес. ч. α,α-диметилбензилгидроперекиси и 15 вес. ч. I (напр., PbO в конц-ии не выше 0,009 вес.%), причем часть К может быть добавлена в начале процесса, а остаток — по мере протекания р-ции. Я. К.

23495 П. Эфиры бензойной кислоты. Коп (Benzoic acid esters. Cope Arthur C.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 506312, 5.10.54

Эфиры вторичных спиртов (пропилового или бутилового), содержащих вторичную аминогруппу, которая несет вторичный алкильный заместитель, и *n*-аминобензойной к-ты, имеющие общую ф-лу $XC_6H_4COOR'NHR$ (X — аминогруппа или заместитель, который может быть превращен в аминогруппу; R — вторичный алкильный или циклоалкильный радикал, связанный с атомом N аминогруппы и содержащий 5—10 атомов C; R′— алкил с 3—5 атомами C, 2 или 3 из которых расположены последовательно между O и N), получают при взаимодействии (в не смешивающейся с водой среде) ангидрида *n*-нитробензойной к-ты или *n*-нитробензоилгалогенида с солью соответствующего алкиламиноалканола, аминогруппа которого соединена с вторичным алкилом, и последующим восстановлением NO_2-группы до NH_2. Р-цией алкиламиноалканола, имеющего третичную OH-группу и вторичный алкильный заместитель во вторичной аминогруппе, с 50%-ным избытком *n*-нитробензоилгалогенида или ангидрида *n*-нитробензойной к-ты получают соответствующий *n*-нитробензамид, который при действии сильной к-ты перегруппировывается в соль соответствующего эфира; затем восстанавливают NO_2-группу. Свободное основание получают

обработкой суспендированного в воде продукта р-ции избытком щел. в-ва ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$); образующийся свободный аминоэфир экстрагируют бензолом. И. Ш.

23496 П. Способ получения ароматических дикарбоновых кислот. Глузенкамп (Method of preparing aromatic dicarboxylic acids. Gluesenkamp Earl W.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 493227, 26.05.53

Ароматические дикарбоновые к-ты (в частности, терефталевую, 4,4'-дифенилендикарбоновую и изофталевую) получают взаимодействием металлич. Mg, постоянно имеющего чистую поверхность (что достигается его резанием) с безводн. р-ром ариленднхлорида (соответственно *n*-дихлорбензол, 4,4'-дихлордифенил и *м*-дихлорбензол), причем образуется ди- Mg-органич. производное, которое затем подвергают действию CO_2. Л. Г.

23497 П. Способ получения ароматических дикарбоновых кислот (Procédé pour la préparation d'acides bicarboniques aromatiques) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1073219, 21.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1202 (франц.)]

Галоидметилалкилбензолы нагревают в водн. суспензиях в присутствии оснований и O_2 или газов, содержащих O_2, предпочтительно под относительно высоким давлением. Р-цию проводят в присутствии катализаторов окисления (окиси Ag, Co, Cu, окиси или перекиси Mn или Pb и т. д.). О. С.

23498 П. Способ получения терефталевой кислоты. Гриль (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Griehl Wolfgang). Пат. ГДР 7050, 12.04.54

Терефталевую к-ту (**I**) получают омылением *n-бис*-(трихлорметил)-бензола (**II**), а также частично омыленных его производных (хлорангидрид *n*-трихлорметилбензойной к-ты или хлорангидрид **I**) в присутствии в-в, являющихся при т-ре р-ции жидкими, но не летучими, индиферентными к реакционным в-вам или способными к омылению (пропионовая к-та (**III**), бензотрихлорид (**IV**), бензойная к-та, нафтойная к-та, четырехбромистый ацетилен, хлорбензол и др.). К смеси 313 *г* **II**, 350 *г* **III** и 0,1 *г* $FeCl_3$ добавляют по каплям при 100—135° и энергичном размешивании 72 *г* воды; затем смесь размешивают еще некоторое время и охлаждают; выделяется **I**, выход 99,5%. В смесь 313 *г* **II**, 0,1 *г* $FeCl_3$ и 195 *г* **IV** продувают через пористую стеклянную пластинку при 120—130° 108 *г* водяного пара и получают 164,5 *г* **I** и 122 *г* бензойной к-ты, которые разделяют растворением в горячей воде или в органич. р-рителях. А. Е.

23499 П. Получение карбоновых кислот из резорцина. Банн, Конн (Carbonation of resorcinol. Bann Robert F., Conn Robert C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2703812, 8.03.55

Смесь резорцина, $KHCO_3$ и воды (0—2 моля воды на 1 моль $KHCO_3$) нагревают в атмосфере CO_2 при 100—125°; получают β-резорциловую к-ту. Если процесс ведут при 180°, то получают 4,6-диоксифталевую к-ту. М. Л.

23500 П. Продукты конденсации бутантетракарбоновых кислот и способ их получения. Хопф (Condensation products from butane tetracarboxylic acids and process for producing same. Hopff Heinrich) [Chemical Developments of Canada, Ltd]. Канад. пат. 492977, 19.05.53

Указанные продукты, в том числе в-ва общей ф-лы $ACOCH_2CH(COOH)CR(COOH)CH_2COA$, где R — H, CH_3 или C_6H_5, A — остаток ароматич. углеводорода или его галоидпроизводного, получают нагреванием ангидрида соответствующей бутантетракарбоновой-1,2,3,4 к-ты (в жидкой фазе в присутствии конденсирующего агента р-ции Фриделя — Крафтса) с ароматич. углеводородом или его галоидпроизводным, в частности, в молярном соотношении 1 : 2 и при т-ре между 60° и т-рой кипения ароматич. углеводорода или его галоидпроизводного. Я. К.

23501 П. Получение циклических ангидридов или имидов ароматических дикарбоновых кислот. Причард (Preparation of cyclic anhydrides and imides of aromatic dicarboxylic acids. Prichard William W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680750, 8.06.54

Циклические ангидриды и имиды ароматич. дикарбоновых к-т получают нагреванием в отсутствие воды и в присутствии $Ni(CO)_4$ в качестве катализатора при т-ре не ниже 250° ароматич. в-в с открытой цепью общей ф-лы RCOXCOR' (X есть —O— или =NR''-группа; R и R'— карбоциклич. ароматич. остатки с 1—3 6-членными ядрами, R''— H, алкил или арил). Ароматич. в-во не должно содержать функциональных заместителей, выделяющих газ при испытании на активный H по Церевитинову, и обладать незамещ. кольцевым атомом C, связанным с атомом C, соединенным с CO-группой, в одном из остатков R или R'. В. У.

23502 П. Получение трихлорнитробензола. Лиджетт, Вулф, Дитмар (Préparation de trichlorobenzène. Ligett Waldo B., Wolf Calvin N., Dittmar Harry R.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1065720, 28.05.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 570 (франц.)]

Трихлорбензол нитруют смесью HNO_3 и H_2SO_4, содержащей ~3—10% (предпочтительно 6—7,5%) воды. О. С.

23503 П. Способ получения антидиазотатов. Зейденфаден, Лёэ (Verfahren zur Herstellung von Antidiazotaten. Seidenfaden Wilhelm, Löhe Konrad) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 900454, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8221 (нем.)]

Антидиазотат 1-амино-2-фенокси-5-хлорбензола получают диазотированием 1-амино-2-фенокси-5-хлорбензола $NaNO_2$ и HCl с последующей обработкой KOH и нагреванием. Аналогично получают антидиазотаты 1-амино-2-(4'-хлорфенокси)-5-хлорбензола и 1-амино-2-(2'-метоксифенокси)-5-хлорбензола. Б. М.

23504 П. Аралифатические амины (Araliphatic amines) [Winthrop-Stearns Inc.]. Австрал. пат. 155721, 1.04.54

Соединения ф-лы $C_6H_5CH(R)YN{=}B$ (R — алкил или алкенил с 4—6 атомами C, или циклоалкил; Y — этиленовая группа, которая может иметь в качестве заместителя низший алкил, —N=B— диалкиламиногруппа или насыщ. гетероциклич. аминогруппа) получают алкилированием в-ва ф-лы $C_6H_5CH(R)CN$ галоидпроизводным аминоалкила ф-лы XYN=B, или его солью в присутствии $NaNH_2$ и последующей заменой CN-группы на H в результате обработки $NaNH_2$. Н. П.

23505 П. Симметричные диарилгуанидины. Кайзер, Хоппер (Symmetrical diarylguanidines. Kaiser D. W., Hopper P. F.) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 716560, 6.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 589 (англ.)]

Симметричные диарилгуанидины получают с улучшенными выходами при пропускании галоидного циана в смесь воды и ариламина при т-ре не выше 100° (80—100°) при регулируемой величине pH, после чего продолжают нагревание при т-ре не ниже 70° (80—100°). Вводят CNCl со скоростью ~1 *кг/мин* в смесь 640 *кг* анилина и 320 *л* воды при 100° и pH 2,85, затем нагревают еще 3 часа при 100° и получают дифенилгуанидин с колич. выходом. В. У.

23506 П. Производство β-алкокси- α-арил- α,β-ненасыщенных нитрилов. Чейс, Уокер (Manufacture of β-alkoxy-α-aryl- α,β-unsaturated nitriles. Chase B. H., Walker J.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 717250, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, № 5, 764 (англ.)]

Вещество общей ф-лы NCCR'=CROR'' (R — H, низший алкил или аралкил; R'— арил; R''— первичный или вторичный алкил, содержащий ⩽ 12 атомов C) получают нагреванием в-ва общей ф-лы NCCHR'COR со спиртом ф-лы R''OH, в присутствии кислого катализатора в органич. р-рителе. Смесь 7,25 ч. $NCCH(C_6H_5)CHO$, 7,4 ч. изобутилового спирта, 0,1 ч. *п*-толуолсульфокислоты и C_6H_6 кипятят, удаляя воду в виде азеотропа, остаток промывают разб. водн. NaOH и водой, сушат и перегонкой выделяют 9,1 ч. 2-изобутокси-1-фенилвинилцианида, т. кип. 119—120°/1 *мм*. Приведены следующие соединения: 1-циан-2-изобутокси-1-(*п*-хлорфенил)-этилен, т. кип. 139—141°/0,1 *мм*; 1-циан-2-изобутокси-1-фенилпропилен-1, т. кип. 120°/0,005 *мм*; 1-циан-2-пропокси-1-фенилэтилен, т. кип. 123—126°/0,6 *мм*; 1-циан-2-этокси-1-фенилэтилен, т. кип. 124°/1,6 *мм*; 1-циан-2-изопропокси-1-фенилэтилен, т. кип. 122—126°/0,5 *мм*; 1-циан-2-циклогексилокси-1-фенилэтилен, т. кип. 140—142°/0,004 *мм*; 1-циан-2-додецилокси-1-фенилэтилен, т. кип. 185—190°/0,002 *мм* и 1-циан-2-изобутокси-1-(*п*-хлорфенил)-бутилен-1, т. кип. 140—142°/0,3 *мм*. В. У.

23507 П. Сульфирование полиалкилзамещенных ароматических углеводородов. Митчелл, Трент (Sulfonation of poly-alkyl substituted aromatic hydrocarbons. Mitchell Joseph Edward, Trent Walter Russell) [Coltage-Palmolive Co.]. Пат. США 2694086, 9.11.54

Смесь ароматич. углеводородов, перегоняющуюся при 250—400° и содержащую главным образом алкилированные гомологи бензола, общей ф-лы $C_6H_3RR'R''$ (R — алкил с числом атомов C, соответствующим олефину, кипящему при 150—275°; R'—C_{1-3}-алкил; R''— H или C_{1-3}-алкил), сульфируют в присутствии P_2O_5 или производных H_3PO_4 (⩽5% P_2O_5 от веса ароматич. углеводорода). В. У.

23508 П. Способ получения дизамещенных производных тиомочевины. Ваг (Verfahren zur Herstellung von disubstituierten Thioharnstofen. Waag Theodor). Пат. ГДР 6583, 15.02.54

Для получения дизамещенных тиомочевин ароматич. нитросоединения восстанавливают Na_2S в присутствии CS_2. Смесь 124 *г* $C_6H_5NO_2$, 50 *г* CS_2 и 800 *г* 15%-ного р-ра Na_2S нагревают вначале при 50°, затем при 110° (всего в течение 12 час.) до исчезновения запаха $C_6H_5NO_2$. По охлаждении выделяют дифенилтиомочевину, т-ра плавления после одной кристаллизации 135°, выход 95%. Нейтр-цией щел. р-ра и экстрагированием C_6H_6 выделяют дополнительное кол-во продукта. Общий выход 108 *г*, т. е. 95% (теор.). Щелока могут быть переработаны на Na-тиосульфат. Аналогично из α-нитронафталина получают ди-α-нафтилтиомочевину, т. пл. 205°, выход 96% (теор.). А. Е.

23509 П. Способ получения аминокетонов и продуктов их восстановления. Муд, Ассер (Method of preparing amino-ketones and reduction products thereof. Moed Hendrik Durk, Asscher Meier) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2683743, 13.07.54

Аминокетоны общей ф-лы $(RO)_nC_6H_{6-n}COCH_2NR'R''$ получают р-цией в-ва общей ф-лы $C_6H_{6-n}(OR)_n$, где R — низшие алкилы или бензил, $n = 2$ или 3, с в-вом общей ф-лы $NCCH_2NR'R''$, где R' и R''—H или низший алкил, в присутствии $AlCl_3$ и р-рителя ($C_6H_5NO_2$, o-$NO_2C_6H_4CH_3$ или o-$NO_2C_6H_4OCH_3$). Образующуюся соль имина общей ф-лы $(RO)_2C_6H_3C(=NH)=CH_2NR'R''$ действием воды превращают в соответствующий аминокетон. Е. К.

23510 П. Очистка тирозина (Purification of tyrosine) [International Minerals and Chemical Corp.]. Австрал. пат. 160237, 6.01.55

Тирозин, загрязненный цистином, очищают путем смешения его с таким кол-вом водн. NH_3, чтобы полученная смесь имела pH 10,70—11,25. Твердый тирозин отделяют от р-ра, содержащего цистин. И. Ш.

23511 П. Замещенные моноаралкилалкиленполиаминополикарбоновые кислоты. Берсуэрт (Substituted monoaralkyl alkylene polyamino polycarboxylic acids. Bersworth F. C.). Англ. пат. 718848, 24.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 2, 108 (англ.)]

Соединения общей ф-лы $C_6X_5R[N(R'')R']_n\,NR_2''$ (R — алкилен с 1—5 атомами C, который может содержать атом O, включенный в цепь; R'— CH_2CH_2—, —$CH_2CH_2CH_2$— или —$CH(CH_3)CH_2$—; R''— COOM или CH_2CH_2COOM; X — H, алкил, алкоксил, OH или галоид, причем ⩾3 X являются галоидом; $n = 1$—5; M — H, щел. металл, NH_4 или замещ. NH_4) являются в-вами, удаляющими ионы металлов и обладающими гермицидными свойствами в широком интервале pH, который увеличивается с повышением кол-ва HOOC-групп в алкиленполиаминном остатке. Если R отсутствует, а $n = 1$, то фенильная группа сильно препятствует комплексообразованию, в частности с ионами щел.-зем. металлов. При R — CH_2 стремление к образованию комплексов очень велико; с увеличением R устойчивость комплексов несколько понижается, хотя все же остается достаточно большой. В. У.

23512 П. Получение фенилхлорсиланов (Preparation of phenylchlorosilanes) [British Thomson-Hoston Co., Ltd]. Англ. пат. 713981, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i414 (англ.)]

Фенилхлорсиланы получают с хорошими выходами пропусканием C_6H_5Cl при 300—575° над смесью 1—10 ч. NaCl и 100 ч. тонкоизмельченного технич. Si, содержащего 0,1—2% Al, а также в присутствии 0,2—25% Al- или Cu-порошка (катализатор). C_6H_5Cl испаряют, нагревают до 300° и пропускают со скоростью 150 ч. в 1 час над смесью 1,2 ч. тонкоизмельченного Ag, 58,8 ч. Si, измельченного до 200 меш и содержащего 0,7—1% Al, и 3 ч. тонкоизмельченного NaCl при 550°/7 *ат* в течение 12 час. Полученный продукт отгоняют до 240—250°, остаток содержит $Si(C_6H_5)Cl_3$ и $Si(C_6H_5)_2Cl_2$, перегоняющийся без разложения. При проведении процесса в отсутствие NaCl при перегонке получают темное масло, содержащее низкокипящие в-ва. В. У.

23513 П. Сульфат *п*-арсеноанилина. Накая, Уэмацу (*p*-Arsenoaniline sulfate. Nakaya Iwatero, Uematsu Kimino) [Sankyo Co.]. Япон. пат. 1280, 26.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12802 (англ.)]

Электролитич. восстановлением 7,5 *г* n-$H_2NC_6H_4$-$AsO(OH)_2$ в 150 *мл* разб. H_2SO_4 с C-катодом и плотностью тока 0,15 *а/дм*², при 80° и постоянной конц-ии H_2SO_4 получают после фильтрации и промывания продукта водой 6,4 *г* (n-0,5 $H_2SO_4\cdot H_2NC_6H_4As$-)$_2$, т. пл. 168—170° (разл.) И.Ш.

23514 П. Способ получения 6-ацил-2-оксинафталинов (Procédé de production de 6-acyl-2-oxynaphthalenes) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1072287, 10.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 5, 956 (франц.)]

2-Оксинафталинкарбоновую-1 или 2-оксинафталин-1-сульфокислоту ацилируют соответствующим ангидридом или хлорангидридом в присутствии катализа-

тора р-ции Фриделя — Крафтса и отщепляют от продукта р-ции COOH- или SO_3H-группу. Я. К.

23515 П. Хлорирование дигидротионафтенсульфона. **Мейхан, Ротлисбергер** (Chlorination of dihydrothionaphthene sulfone. Mahan John E., Rothlisberger Alvin C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2682545, 29.06.54

Тетрагалоидпроизводное 3a,7a-дигидротионафтенсульфона эмпирич. ф-лы $C_8H_8X_4O_2S$, где X — Cl или Br, получают взаимодействием 3a,7a-дигидротионафтенсульфона с Cl_2 или Br_2. И. Ш.

23516 П. Хлорированные полициклические соединения. Хайман, Дейниш (Chlorinated polycyclic compounds. Hyman Julius, Danish Abe A.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2658926, 10.11.53

Синтезом по Дильсу-Альдеру (нагреванием при 50—200° в течение 10—300 час. 1—2 молей гексахлорциклопентадиена с 1 молем нафталина или антрацена), получены аддукты гексахлорциклопентадиена с нафталином (в положении 1,2 или 1,2 и 3,4) и антраценом (в положении 1,2 и 3,4). Е. К.

23517 П. Способ получения новых гидрофенантрен-2-карбоновых кислот и их производных (Process for the manufacture of new hydrophenanthrenecarboxylic acids and derivatives thereof) [Ciba Ltd]. Инд. пат. 47997, 7.11.53

Гидрофенантрен-2-карбоновые к-ты и их производные получают избирательным гидрированием гидрофенантрен-2-карбоновых к-т, содержащих в положении 1 низший алкил, в положении 2 атом H или низший алкил и в положении 7 свободную или замещ. гидроксильную группу. М. М.

23518 П. Сульфамиды антрахинонового ряда и их получение (Sulfamides de la série anthraquinonique et leur préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1064459, 15.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 4, 716 (франц.)]

Сульфамиды антрахинонового ряда получают конденсацией аминов с сульфохлоридами формулы (I), где R и R′ — CH_3 или C_2H_5, R″ — H, Cl или Br; фенильные ядра, кроме того, могут содержать дополнительные заместители: CH_3, C_2H_5, Cl или Br, при условии, что к каждому фенилу будет присоединено не более 1 атома галоида. О. С.

23519 П. Способ получения чистых антрахинон-1,3,5,7- и антрахинон-1,3,6,8-тетрасульфокислот. **Куппе** (Verfahren zur Herstellung von reiner Anthrachinon-1,3,5,7- und Anthrachinon-1,3,6,8-tetrasulfonsäure. Kuppe Karl) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 913772, 21.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7003 (англ.)]

Антрахинондисульфокислоты сульфируют в присутствии катализатора (3—4% Hg-соли) избытком сульфирующего средства, содержащего ~2—3-кратное кол-во SO_3 от теоретич. необходимого и нагревают несколько часов при 130—200°, при этом получают смесь указанных антрахинонтетрасульфокислот. 500 *г* Na-соли антрахинон-2,6-дисульфокислоты (I), не содержащей NaCl, 25 *г* $HgSO_4$, 1400 *г* 25%-ного олеума и 500 *г* 65%-ного олеума нагревают 4 часа при размешивании при 150°, а затем 4 часа при 180°, смесь умеренно охлаждают и растворяют при кипячении в 10 *л* воды, приливают 100 *г* HCl ($d = 1{,}19$) и постепенно прибавляют к горячему р-ру 10%-ный водн. р-р $NaClO_3$ до тех пор, пока темнокоричневая окраска р-ра не изменится в светложелтую; избыток $NaClO_3$ разлагают водн. р-ром $NaHSO_3$ и высаливают прибавлением 1,2 *кг* NaCl кристаллич. Na-соль антрахинон-1,3,5,7-тетрасульфокислоты (II), выход 70—75%. Обработкой хлорирующими реагентами II превращают в 1,3,5,7-тетрахлорантрахинон, т. пл. 261° (из C_6H_5Cl). Na-соль антрахинон-1,3,6,8-тетрасульфокислоты (III) получают аналогично сульфированием Na-соли антрахинон-2,7-дисульфокислоты (IV). Из III обработкой хлорирующими в-вами получают 1,3,6,8-тетрахлорантрахинон, т. пл. 232°. При сульфировании Na-соли антрахинон-2-сульфокислоты получают смесь I и IV, дальнейшим сульфированием которой получают смесь II и III. Указанные антрахинонсульфокислоты могут применяться в качестве полупродуктов для красителей. В. У.

23520 П. Метод получения производных 2,5-диалкилфурана, замещенных в боковой цепи (Process for the preparation of 2,5-dialkyl furan derivatives substituted in the side chain) [Phrix-Werke A.-G.]. Англ. пат. 718000, 3.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, № 5, 1768 (англ.)]

2,5-Ди-(1′-хлоралкил)-фуран получают конденсацией 2-(1′-хлоралкил)-фурана с альдегидом, содержащим ⩽2 атомов C (или с его полимером), в присутствии HCl. К р-ру 329 *г* фурфурилового спирта в $CHCl_3$ добавляют $SOCl_2$ и C_5H_5N; в образовавшийся р-р фурфурилхлорида добавляют 200 *мл* $CHCl_3$, 90 *г* параформа и 50 *г* Na_2SO_4 и в присутствии 400 *г* $ZnCl_2$ пропускают 2,5 часа при 35° HCl-газ. Реакционную массу промывают водой и сушат. Перегонкой выделяют 2,5-ди-(хлорметил)-фуран, т. кип. 80—83°/4 *мм*. И. Ш.

23521 П. Получение тетрагидрофурфурилового спирта (Preparing tetrahydrofurfuryl alcohol) [Perfogit Soc. per Azioni]. Австрал. пат. 162121, 7.04.55

Производственный метод получения тетрагидрофурфурилового спирта заключается во взаимодействии фурфурола с H_2 под давлением при 100—115° в присутствии смешанного катализатора, состоящего из Ni и Cu-хромита, предварительно активированного нагреванием с H_2 (под давлением). И. Ш.

23522 П. Способ получения ацеталей 2-окситетрагидропиран-3-альдегида и тетрагидрофуран-3-альдегида. Копенхейвер (Acetals of 2-oxy-tetrahydropyran and tetrahydrofuran-3-aldehydes and process of preparing the same. Copenhaver John W.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 508549, 28.12.54

Патентуются алкоксиацетали 2-алкокситетрагидропиран-3-альдегида (алкил в обоих случаях является низшим) и 2-алкокситетрагидрофуран-3-альдегида. Указанные ацетали получают р-цией низших алкильных ортоэфиров (в частности, низших ортомуравьиных эфиров) или ортотиоэфиров с α,β-ненасыщ. циклич. эфирами (дигидропираном, дигидрофураном или их α-метилгомологами) при 0—100° в присутствии кислого конденсирующего агента. Е. К.

23523 П. Производство 3-хлоркумарина. Раккер (Production of 3-chlorocoumarin. Rucker John T.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2687417, 24.08.54

3-Хлоркумарин получают введением Cl_2 в р-р кумарина в CCl_4 (соотношение реагентов 2 : 1) при т-ре кипения р-ра и облучении актиничным светом. Отгоняют р-ритель от реакционной смеси, нагреванием остатка при 190—250° до полного удаления HCl получают 3-хлоркумарин, который очищают перекристаллизацией из *изо*-C_3H_7OH. И. Ш.

23524 П. Способ получения кристаллической 3,3-метилен-*бис*-бензтетроновой кислоты (дикумарола). **Клоза** (Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem 3,3′-methylen-bis-benzotetronsäure Diku-

marol. Klosa Josef) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 6624, 6.02.54

Способ получения кристаллич. дикумарола (I) (3,3'-метилен-*бис*-бензтетроновая к-та, продукт конденсации 4-оксикумарина с CH_2O) отличается тем, что соль I с пиперидином или алканоламином растворяют при нагревании в HCOOH, лед. CH_3COOH или подобной органич. к-те и р-р подвергают кристаллизации. 2 *г* соли I с пиперидином растворяют в 20—50 *мл* горячей лед. CH_3COOH, р-р фильтруют и оставляют кристаллизоваться. I выпадает с теоретич. выходом, т. пл. 286—288°. 2 *г* соли I с моноэтаноламином растворяют в 50 *мл* безводн. HCOOH, р-р фильтруют и фильтрат оставляют кристаллизоваться. Выход I теоретич., т. пл. 285—287°. Б. Д.

23525 П. Получение соединений ряда тиофена. Рудиш, Истман (Preparation of thiophene compounds. Ruidisch Louis E., Eastman Du Bois) [The Texas Co.]. Пат. США 2694075, 9.11.54

Соединения ряда тиофена получают р-цией H_2S или летучих, термически неустойчивых сульфидов с нециклич. углеводородами или с их галоид- или оксипроизводными, не содержащими сопряженной системы или группы —C≡C— и имеющими ⩾2 атомов С в цепи. Реагенты пропускают над твердым катализатором с активной поверхностью при т-ре ⩾370° и времени контакта 0,1—5 сек. Продукты р-ции, получающиеся с хорошим выходом, удаляют из реакционной зоны. И. Ш.

23526 П. Получение замещенных тиофенов. Хансон, Киннард (Production of substituted thiophenes. Hanson T. K., Kinnard L. M.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 696439, 2.09.53 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 12, 515 (англ.)]

Реакция между S и олефинами, сопровождающаяся образованием тиофена или его гомологов, значительно ускоряется в присутствии меркаптобензтиазола и других ускорителей, применяемых при вулканизации каучука. Для получения тиофена могут быть использованы 1- или 2-бутилен, бутадиен и пропилен, для получения 2,4-диизопропенилтиофена — изопрен, для получения 2,4-дифенилтиофена — стирол. В. Е.

23527 П. Ацетилирование соединений тиофенового ряда. Нортон (Acetylation of thiophene compounds. Norton Ted R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2711414, 21.06.55

Усовершенствование метода ацетилирования уксусным ангидридом тиофена и низших алкилтиофенов, заместители которых находятся в α-положении тиофенового ядра, заключается в применении в качестве катализатора тонко измельченных, сульфированных в ароматич. ядре сополимеров моно- и поливиниловых ароматич. углеводородов. И. Ш.

23528 П. 6,7,8,9-Тетрагидродибензтиофен и его производные. Мак-Колл (6 : 7 : 8 : 9-Tetrahydrodibenzothophene and its associated compounds. McCall E. B.) [Monsanto Chemicals Ltd]. Англ. пат. 701267, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 574 (англ.)]

6,7,8,9-Тетрагидродибензтиофен и его замещ. производные получают конденсацией C_6H_5SH или замещ. тиофенолов с 2-хлор- или 2-бромциклогексаном (не замещ. или с заместителями), при этом образуются 2-фенилтиоциклогексаноны, дегидратирование которых приводит к замыканию цикла. Постепенным добавлением спирт. р-ра 0,091 моля 2-хлорциклогексанона к р-ру 0,091 моля C_6H_5SH и 0,001 моля NaOH в кипящем 50%-ном спирте получают с 72%-ным выходом 2-фенилтиоциклогексанон, т. пл. 44—45°, т. кип. 127—129°/0,7 *мм*, дегидратированием которого P_2O_5 при 170—180° получают с 76%-ным выходом 6,7,8,9-тетрагидродибензтиофен, т. кип. 112—114°/0,6 *мм*. Дегидрирование последнего хлоранилом в ксилоле приводит к образованию дибензтиофена (выход 40%), т. пл. 97—99°. Получены следующие соединения (в скобках указан выход): 2-*n*-толилтиоциклогексанон (90%), т. кип. 130—130,5°/0,45 *мм*; 2-метил-6,7,8,9-тетрагидродибензтиофен (74%), т. кип. 122—123,5°/0,5 *мм*; 2-метилдибензтиофен, т. пл. 85—88°; 2-*n*-хлорфенилтиоциклогексанон, т. пл. 45—47,5°, т. кип. 154—156°/1 *мм*; 2-хлор-6,7,8,9-тетрагидродибензтиофен (19%), т. пл. 49—50°, т. кип. 150—154°/1,4 *мм*; 2-хлордибензтиофен, т. пл. 122,5—123,5°; 2,2'-нафтилтиоциклогексанон, т. пл. 62—65°, т. кип. 182—183°/0,6 *мм*; 1,2-бенз-6,7,8,9-тетрагидродибензтиофен, т. пл. 83—85°; 1,2-бенздибензтиофен, т. пл. 100—102,5°; 2,1'-нафтилтиоциклогексанон, т. пл. 66—67,5°, т. кип. 190—193°/1,2 *мм*; 3,4-бенз-6,7,8,9-тетрагидродибензтиофен, т. пл. 99—100°; 3,4-бенздибензтиофен, т. пл. 184—186°; 2-*м*-толилтиоциклогексанон, т. кип. 140—142°/1 *мм*; смесь 1- и 3-метил-6,7,8,9-тетрагидродибензтиофенов, т. кип. 128—135°/0,8 *мм*; смесь 1- и 3-метилдибензтиофенов, т. пл. 41—55°. И. Ш.

23529 П. Производство сложных эфиров алкилениминов. Эрленбах, Зиглиц (Manufacture of alkylene imine esters. Erlenbach M., Sieglitz A.). Англ. пат. 693611, 1.07.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 390 (англ.)]

Производные алкилениминов (I) общей ф-лы $R(OCOR^1\overline{NCR^2R^3C}HR^4)_n$ (где R — алкил, R^1, R^2 и R^3 — H или низший алкил; R^4 — заместитель) получают присоединением алкилениминов общей ф-лы $\overline{CHR^1NHCR^2}R^3$ к сложным эфирам α,β-олефиновых монокарбоновых к-т с многоатомными спиртами. В качестве эфиров применяют эфиры кротоновой к-ты с этилен-, пропилен-, 1,3- и 1,4-бутилен- и 1,6-гексаметиленгликолями, *бис*-(оксиэтил)-сульфидом, глицерином, гексантриолом-1,3,5, пентаэритритом и т. п.; можно применять также $CH_2{=}CHCOOH$, $CH_2{=}C(CH_3)COOH$, $CH(C_6H_5){=}CHCOOH$, $C(CH_3)_2{=}CHCOOH$, $CH(CH_3){=}C(CN)COOH$, сорбиновую, 1-циансорбиновую или тиглиновую к-ты. Могут применяться этилен-, 1,2-пропилен-, 1,2- и 2,3-бутилен-, 1,1-диметилэтилен-, С-бутилэтиленимин и другие 1,2-алкиленимины. В зависимости от реакционной способности олефиновой связи р-цию проводят при 20° или при нагревании, с разбавителем или без него, а в случае мало реакционных в-в в присутствии нейтр. или щел. катализаторов. I применяют в текстильной, лакокрасочной или пром-сти пластич. масс. 1,3-бутиленгликолдиакрилат (из 2 молей CH=CHCOCl и 1 моля 1,3-бутиленгликоля) медленно прибавляют при 0° к этиленимину, затем выдерживают 24 часа при ~20° и получают 1,3-бутиленовый эфир *бис*-(2-этилениминоэтан-1-карбоновой к-ты), выход 100%, т. кип. 153°/0,1 *мм*. Аналогично получены: этиленовый эфир *бис*-(2-этилениминопропан-1-карбоновой к-ты), т. кип. 150—160°/0,5 *мм*; 1,4-бутиленовый эфир *бис*-(2-этилениминопропан-1-карбоновой к-ты), кристаллы, т. кип. 162—165°/0,2 *мм*; глицериновый эфир *трис*-(2-этилениминопропан-1-карбоновой к-ты), т. кип. 200—210°/0,1 *мм*; этиленовый эфир *бис*-(2,1',2'-пропилениминопропан-1-карбоновой к-ты), т. кип. 140—143°/0,1 *мм*; этиленовый эфир *бис*-(2-этилениминопропилен-1-карбоновой к-ты). В. У.

23530 П. Получение DL-триптофана и его ацильного производного (Preparation of DL-tryptophan and its N-acyl derivatives). [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 715581, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, i592 (англ.)]

N-Ацил-DL-триптофан и DL-триптофан получают гидролизом и декарбоксилированием диалкилового эфира ациламидо-(3-индолилметил)-малоновой к-ты, который нагревают с 1,3—2,5 *экв* щелочи в водн. среде

при 150—300° под давлением. 1 моль диэтилового эфира ацетиламино-(3-индолилметил)-малоновой к-ты нагревают при перемешивании 1,5 часа с р-ром 2,2 моля NaOH в воде при 175° в железном автоклаве. Полученный р-р (из которого можно выделить почти чистый N-ацетил-DL-триптофан) охлаждают, добавляют 2,8 моля NaOH и нагревают 2 часа при 175°. При подкислении охлажд. р-ра CH_3COOH получают с 78,5%-ным выходом DL-триптофан. И. Ш.

23531 П. Способ выделения 2,6-лутидина, β- и γ-пиколина из их смесей. Тильш (Verfahren zur Gewinnung von 2,6-Lutidin, β- und γ-Picolin aus Gemischen derselben. Thielsch Herbert). Пат. ГДР 5730, 3.10.53

Для разделения смеси 2,6-лутидина (I), β-пиколина (II) и γ-пиколина (III) ее обрабатывают при нагревании насыщ. водн. р-ром мочевины (IV), после чего при охлаждении (ниже 20°) выпадает твердый продукт присоединения (ПП) I к IV, а из фильтрата перегонкой или экстрагированием выделяют II и III; разложением ПП, осуществляемым нагреванием, выделяют I. К 120 ч. IV в 100 ч. воды постепенно прибавляют при перемешивании 100 ч. технич. смеси I, II и III и нагревают до образования прозрачного р-ра, охлаждают до 5°, отфильтровывают образовавшийся ПП и промывают его холодным насыщ. р-ром IV. Из фильтрата отгоняют с водяным паром II и III, отгон обрабатывают NaOH и экстрагируют эфиром. Из экстракта перегонкой выделяют II и III, их суммарный выход 74%. ПП вносят в р-р, остающийся после отгонки II и III, и разлагают перегонкой с паром. Выход I 18,8%; пикрат, т. пл. 161°. Приведены аналогичные примеры с применением для экстракции CCl_4, разложения V при т-ре 60—65° в среде CCl_4 и извлечения I, II и III р-рителями вместо отгонки с паром. В. У.

23532 П. Производство пиридил-3-карбинола (Manufacture of pyridyl-3-carbinol) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 717172, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i769 (англ.)]

Пиридил-3-карбинол получают гидрированием 3-цианпиридина в водн. р-ре при т-ре не выше 30° в присутствии 1,75 моля неорганич. к-ты (1 н. HCl или H_2SO_4) и Pd/C. Пропускают H_2 под давл. >1 *ат* через смесь 25 *г* активированного угля, 1170 *мл* воды и 30 *мл* 5%-ного водн. р-ра $PdCl_2$, затем добавляют 140 *г* цианпиридина, 150 *мл* 36%-ной HCl и 200 *мл* H_2O. В смесь вводят 45 *л* H_2 при 20°, затем фильтрат вместе с промывными водами упаривают в вакууме, остаток растворяют в 200—250 *мл* воды при 60°, добавляют 60 *г* Na_2CO_3 при ~20°. После отделения осадка NaCl водн. р-р экстрагируют бутилацетатом (600 и 500 *мл*). При перегонке экстракта получают с 90%-ным выходом пиридил-3-карбинол, т. кип. 112—114°/2—3 *мм*. И. Ш.

23533 П. Способ получения нитрилов ряда пиридина и пиперидина. Хартман, Паниццон (Verfahren zur Herstellung neuer Nitrile der Pyridin- und Piperidinreihe. Hartmann Max, Panizzon Leandro) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 904530, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1098 (нем.)]

Моноарилацетонитрилы, ацетонитрильный остаток которых содержит ≥1 атома H, обрабатывают галоидированными в ядро пиридинами или пиперидинами в присутствии в-в, отнимающих галоидоводород, и алкилируют известным образом атом H при атоме C, связанном с нитрильной группой. Фенилацетонитрил с 2-хлорпиридином в толуоле в присутствии $NaNH_2$ дает α-фенил-α-пиридил-(2)-ацетонитрил, т. кип. 150—155°/0,5 *мм*, т. пл. 88—89°. Получены: α-(3-метоксифенил)-α-пиридил-(2)-ацетонитрил, т. пл. 54—55°; α-(3,4-диметоксифенил)-α-пиридил(2)-ацетонитрил, т. кип. 192—195°/0,22 *мм*; α-(3,4-метилендиоксифенил)-α-пиридил-(2)-ацетонитрил, т. кип. 170—180°/0,15 *мм*; α-нафтил-(1)-α-пиридил-(2)-ацетонитрил, т. пл. 87°; α-фенил-α-метил-α-пиридил-(2)-ацетонитрил, т. кип. 145—150°/0,2 *мм*; α-фенил-α-пиридил-(4)-ацетонитрил, т. пл. 76—77°; α-фенил-α-этил-α-пиридил-(4)-ацетонитрил, т кип. 193°/11 *мм*; α-фенил-α-[N-метилпиперидил-(3)]-ацетонитрил, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*. Промежуточные продукты для синтеза лекарственных в-в. Б. Д.

23534 П. 4-арилпиперидинкетоны и способ их получения. Эйслеб (4-aryl-piperidine-ketones and a process of preparing them. Eisleb Otto) [Winthrop Chemical Co., Lnc.]. Канад. пат. 496904, 13.10.53

Арилпиперидинкетоны общей ф-лы $(A)(COR)\overline{CCH_2CH_2N(R)CH_2CH_2}$, где A — арил, R — углеводородный остаток, в частности, алкил с 1—6 атомами C, получают р-цией нитрилов общей ф-лы $(A)(CN)\overline{CCH_2CH_2N(R)CH_2CH_2}$ с магнийорганич. соединением общей ф-лы RMgX, где X — галоид, и обработкой промежуточного продукта разб. к-той. М. М.

23535 П. Производство пиридинкарбоновых кислот. Беннер, Нелсон (Production of pyridine carboxylic acids. Benner R. G., Nelson J. E.) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Англ. пат. 717061, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, i769 (англ.)]

Хинолин или алкилпиридины превращают в пиридин-3-карбоновую к-ту нагреванием до т-ры выше их т-ры кипения, т. е. 150—300° (175—195°), при 3,5—28 *ат* с O_2 и 15—30%-ной HNO_3, кол-во которой составляет 40—50% от теоретич. Смесь 15 *г* 6-метил-3-этилпиридина и 117 *г* 20%-ной HNO_3 нагревают в присутствии воздуха (10 молей O_2 на 1 моль 6-метил-3-этилпиридина) сначала 2 часа при 185°, затем 2 часа при 195° и давл. >1 *ат*. Выход пиридин-3-карбоновой к-ты 40,5%. И. Ш.

23536 П. Получение изоцинхомероновой кислоты. Херринг (Preparation of isocinchomeronic acid. Herring Henry Henderson, Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2657207, 27.10.53

Металлические соли изоцинхомероновой к-ты получают нагреванием при т-ре выше 140° и повышенном давлении 2,6-диалкилпиридина, азотной к-ты и соединений, образующих в реакционной среде ионы 2-валентных металлов — Cu, Zn или Ni в кол-ве, большем, чем необходимо для получения 0,5 *г-атома* металла на 1 моль 2,5-диалкилпиридина. К. М.

23537 П. Способ получения замещенных N-(γ-пиколил)-амидов троповой кислоты (Process for the manufacture of substituted tropic acid N-(γ-picolyl)-amides). [F. Hoffmann-La Roche und Co. A.-G.]. Инд. пат. 50249, 7.12.53

Указанные в-ва получают р-цией хлорангидрида троповой к-ты (или его ацетильного производного) с метил-, этил- или аллил-(γ-пиколил)-амином. М. М.

23538 П. Пиридилалкиленполиаминополикислоты. Берсуэрт (Pyridyl aliphatic alkylene polyamine poly acids. Bersworth F. C.). Англ. пат. 726268, 16.03.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 255 (англ.)]

Патентуются соединения общей ф-лы $\alpha\text{-}C_5H_4NR\text{-}\{N[(CH_2)_nCOOH]A\}_xN[(CH_2)_nCOOH]_2$ (R — насыщ. цепь, содержащая ≥13 атомов C, или низкомолекулярный алкил; A — остаток этилена, пропилена или триметилена, $n = 1$ или 2, а $x = 1$, 2 или 3), которые, как напр., $\alpha\text{-}C_5H_4NCH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ обладают большим сродством к щел.-зем. и редкоземельным металлам, а также к большому числу

других ионов металлов, трудно образующих внутрикомплексные соединения, напр. к Pb, V, Zr и U. Соединения, в которых $n = 1$, легче образуют внутрикомплексные соединения, чем соединения, в которых $n = 2$. Я. К.

23539 П. Гидрирование. Леви, Бернотский (Hydrogenation process. Levy Joseph, Bernotsky George Albert) [Nopco Chemical Co.]. Пат. США 2685583, 3.08.54

N-Алкил-3-карбалкокси-4-оксипиперидин получают гидрированием при 20° и давлении H_2 2—20 *ат* N-алкил-3-карбалкоксипиперидона-4, растворенного в ароматич. или насыщ. углеводородах, в присутствии 1 ч. скелетного Ni на каждые 4 ч. исходного в-ва. Е. К.

23540 П. Способ производства 1-алкил-4-(N-фенил-N-бензил)-аминопиперидинов и их производных, замещенных в ароматических радикалах (Process of producing 4-(N-phenyl-N-benzyl)-amino-l-alkyl-piperidines and their derivatives substituted in the aromatic radicals) [Knoll. A.-G. Chemische Fabriken]. Англ. пат. 700097, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 455—456 (англ.)]

Указанные пиперидины, содержащие в одном или обоих ароматич. ядрах галоид, алкил или алкоксил, получают кипячением 1-алкил-4-пиперидонов с $C_6H_5NH_2$ или его галоид-, алкил или алкоксипроизводным с последующим восстановлением полученных шиффовых оснований во вторичные амины и переводом последних в третичные амины кипячением их N-производных щел. металла с $C_6H_5CH_2Cl$ или его галоид-, алкил- или алкоксипроизводным. Медленное испарение смеси 1-метил-4-пиперидона, $C_6H_5NH_2$ и $C_6H_5CH_3$ дает 1-метил-4-пиперидонанил (т. кип. 156/13 *мм*), восстанавливаемый активированными Al-стружками в кипящём водн. CH_3OH в 1-метил-4-анилинопиперидин (т. пл. 87°, т. кип. 163—165°/15 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 246°), последовательная обработка которого $NaNH_2$ и $C_6H_5CH_2Cl$ в кипящем C_6H_6 дает 1-метил-4-(N-фенил-N-бензил)-аминопиперидин, т. пл. 115°, дихлоргидрат, т. пл. 189°. Приведено получение следующих производных 1-метилпиперидина: 4-*n*-метоксианилино- (т. пл. 46,5°, т. кип. 172—173°/8 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 248°), 4-(N-*n*-метоксифенил-N-бензил)-амино- (т. пл. 82°, дихлоргидрат, т. пл. 194°), 4-*n*-метоксибензиланилино- (т. пл. 115°, дихлоргидратмоногидрат $C_{20}H_{30}O_2N_2Cl_2$, т. пл. 192°), 4-*n*-метилбензиланилино- (т. пл. 87°, дихлоргидрат $C_{20}H_{28}N_2Cl_2$, т. пл. 198°), 4-*n*-хлорбензиланилино- (т. пл. 115°, дихлоргидрат $C_{19}H_{25}N_2Cl_3$, т. пл. 193°), 4-*n*-бромбензиланилино- (т. пл. 122°, дихлоргидрат $C_{19}H_{25}Cl_2N_2Br$, т. пл. 214—215°), 4-*n*-метиланилино- (т. пл. 49°, дихлоргидрат $C_{13}H_{22}N_2Cl_2$, т. пл. 274°), 4-N-бензил-*n*-метиланилино- (т. пл. 106—107°, дихлоргидрат $C_{20}H_{28}N_2Cl_2$, т. пл. 223°), 4-*n*-изопропиланилино- (т. кип. 166—167°, дихлоргидрат $C_{22}H_{32}N_2Cl_2$, т. пл. 212°), 4-N-бензил-N-*м*-хлоранилино-1-метилпиперидин (т. пл. 104°, дихлоргидрат, т. пл. 203°). Я. К.

23541 П. Способ получения карбазола. Ларрисон (Process for preparing carbazole. Larrison Millard S.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 500472, 9.03.54

Карбазол получают нагреванием смеси паров *о*-нитробифенила (I) и H_2 при 400—700° в присутствии катализатора гидрирования. В частности, H_2 продувают через расплавленный I и смесь паров I с H_2 пропускают над окисью ванадия при 615—625° или над Al_2O_3 при 600—615°. Е. К.

23542 П. 2,4-Диамино-6-арилпиримидины и метод их получения. Хитчингс, Расселл, Фалко (6-aryl-2,4-diamino pyrimidines and process of preparing same. Hitchings George H., Russell Peter Byrom, Falco Elvira A.) [Burroughs Wellcome and Co., Inc.]. Пат. США 2688019, 31.08.54

2,4-Диамино-6-арилпиримидины, замещенные при C_5, общей ф-лы $\overline{C(NH_2)=NC(R'')=C(R')C(NH_2)=N}$, где R' — алкил, бензил или арилоксил, содержащие ⩽2 циклов; R'' — фенил или нафтил, получают р-цией кетоэфиров ф-лы ROOCCHR'COR'' (R — алкил) с гуанидином. При этом образуются соответствующие 4-оксипроизводные, которые при взаимодействии с $POCl_3$ дают 4-хлорпиримидины; из последних р-цией с NH_3 получают 2,4-диамино-5-замещенные 6-арилпиримидины. Указанным методом получен 2,4-диамино-5(6'-бром-2'-нафтокси)-6-фенилпиримидин. И. Ш.

23543 П. Производство 3-пиразолидонов. Кендалл, Даффин, Аксфорд (Production of 3-pyrazolidones. Kendall John David, Duffin George Frank, Axford Anthony Joseph) [Ilford Ltd]. Пат. США 2688024, 31.08.54

3-Пиразолидоны получают р-цией гидразинов общей ф-лы $RNHNH_2$, где R — фенил, алкилфенил или галоидфенил, со сложными эфирами ф-лы $R^2R^3C = CR^1COOR^4$, где R^1— H или алкил; R^2— H, фенил, алкилфенил, галоидфенил или алкил; R^3— H или алкил и R^4— алкил. Р-цию проводят при нагревании в безводн. среде и в присутствии конденсирующего агента основного характера. И. Ш.

23544 П. Получение пиразинкарбоновой кислоты. Мак-Юэн (Preparation of pyrazinoic acid. McEwen Willard Lewis) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2675384, 13.04.54

Смесь водн. 2,3-пиразиндикарбоновой к-ты с инертным органич. р-рителем (т. кип. 100—150°) подвергают азеотропной дистилляции. Целевой продукт выделяют из кубового остатка. Н. П.

23545 П. 2-ациламино-5-тиоциантиазолы. Такатори (2-Acylamino-5-thiocyanothiazoles. Takatori Kichitaro) Япон. пат. 4778, 24.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7004 (англ.)]

10 *г* 2-аминотиазола и 16 *г* NH_4SCN в 50 *мл* CH_3COOH обрабатывают р-ром 16 *г* Br_2 в 20 *мл* CH_3COOH при т-ре <20°, затем оставляют на 30 мин. После разбавления реакционной смеси 1 *л* воды и нейтр-ции получают 21 *г* 2-амино-5-тиоцинтиазола (I), т. пл. 145° (разл.). 15,7 *г* I и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 15 мин. при 100°, добавляют 200 *мл* воды; после перекристаллизации продукта из $CH_3COOC_2H_5$ получают 17 *г* ацетильного производного I, т. пл. 210—215° (разл.). Аналогично из 20 *г* I, 20 *г* C_6H_5COCl и 100 *мл* C_6H_6 получают 27 *г* 2-бензоильного производного I, т. пл. 177°. 43 *г* 2-бензоиламино-4-метилтиазола и 32 *г* NH_4SCN в 250 *мл* диоксана обрабатывают 32 *г* Br_2 в 100 *мл* CH_3COOH; получают 51 *г* 2-бензоиламино-4-метил-5-тиоцинтиазола, т. пл. 199° (из сп.). И. Ш.

23546 П. Гетероциклические соединения и их производство (Heterocyclic compounds and their manufacture.) [Wellcome Foundation, Ltd]. Англ. пат. 713652, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i616 (англ.)]

Тиазол-4',5'-4,5-пиримидины, у которых H, CH_3-, NH_2- или низшая алкилтиогруппа связаны с $C_{(2)}$, а NH_2- или OH- — с $C_{(6)}$ пиримидинового кольца и в тиазольном цикле в положении 2 находится NH_2-группа, получают взаимодействием HCNS с пиримидином, имеющим NH_2-группу у $C_{(4)}$; при этом образуются промежуточные тиоциансоединения с SCN-группой у $C_{(5)}$, которые легко замыкают цикл, превращаясь в тиазолпиримидины. 2,4-Диамино-6-метилпиримидин и KCNS в 96%-ной CH_3COOH обрабатывают в темноте при 0° р-ром Br_2 в CH_3COOH при 0°, затем

нагревают до 70° прибавлением к реакционной смеси 50 *мл* горячей воды. Реакционную массу освещают, что способствует полимеризации избытка HCNS. Получают 2,2'-диамино-6-метилтиазол-4',5',4,5-пиримидин, т. пл. >300°. Аналогично получают следующие тиазол-4',5',4,5-пиримидины: 2,6,2'-триамино-, т. пл. >300°, 2'-амино-2,6-диокси-, т. пл. >310°, 6,2'-диамино-2-метилтио-, т. пл. 208—209°, 2,2'-диамино-6-окси-, т. пл. >310°, 6,2'-диаминопиримидин, т. пл. 245—249°. И. Ш.

См. также: 22041, 22046, 22047, 22050, 22513

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

23547 П. Азокрасители из 2-аминотиофена. Лонг (Azo dyes from 2-aminothiophene. Long Robert Sidney) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2625542, 13.01.53

Патентуются нерастворимые в воде азокрасители общей формулы (I). В. У.

23548 П. Получение азокрасителей (Manufacture of azo-dyestuffs) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 719631, 8.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 156 (англ.)]

Хромирующиеся моно- и дисазокрасители для шерсти получают сочетанием в щел. р-ре 4-аминосалициловой к-ты и ее производных, содержащих в качестве заместителей в 3 и 6 положениях H, Cl, CH_3 или SO_3H, с соответствующим диазосоединением; полученные моноазокрасители могут хромироваться как таковые на волокне или в красильной ванне. Диазотированием этого моноазокрасителя и сочетанием с соответствующими аминами, фенолами, нафтолами и т. п. получают дисазокрасители. Напр., диазотированный 4-хлор-2-аминофенол сочетают с 4-аминосалициловой к-той, растворенной в водн. NaOH. Краситель окрашивает шерсть в кислой ванне в тусклый желто-коричневый цвет, переходящий в краснокоричневый при последующем хромировании или однохромовом процессе. Ю. В.

23549 П. Азокрасители, способ их получения и применения (Colorants azoïques, procédé pour leur préparation, procédé de teinture à l'aide desdits colorants et matières teintes avec ces colorants) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1047913, 17.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 7, 548 (франц.)]

Азокрасители общей ф-лы (I) (R — ароматич. остаток, конденсированный в триазоловый цикл и содержащий более 2 конденсированных циклов; R'— азоили азоксигруппа; R''— остаток 5-пиразолона, связанный в положении 4 азогруппой) могут быть обработаны металлом как таковые или на волокне; они окрашивают животные волокна, кожу, волокна целлюлозы и регенерированной целлюлозы в очень прочный оранжевый цвет. О. С.

23550 П. Моноазокрасители и их получение (Colorants mono-azoïques et leur préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1077554, 9.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 488, 491 (франц.)]

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — H или низший алкил; R^1— H, алкил, циклоалкил или арил бензольного ряда; R^2— алкил, циклоалкил или арил бензольного ряда; R^3— остаток бензольного ряда, содержащий в ядре карбоксигруппу и оксигруппу в орто-положении друг к другу; R^4— алкил, циклоалкил, аралкил, арил бензольного ряда или остаток первичного или вторичного амина, содержащий не более 14 атомов C и связанный своим атомом N с SO_2-группой; R^5— H или OH, если сульфамидный остаток находится в положении 6, и H, если сульфамидный остаток находится в положении 7) могут образовывать Cr-комплексы. Они окрашивают шерсть в красный цвет, прочный к свету, валке и карбонизации. О. С.

23551 П. Моноазокрасители и способ их получения. Видмер, Рейх (Monoazo-dyestuffs and process of making same. Widmer Willi, Reich Ernst) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 494805, 28.07.53

Патентуются моноазокрасители, не содержащие сульфогрупп, общей ф-лы (I) (один R или R'— ациламиногруппа, другой — NO_2; бензольное кольцо A может содержать заместители). В частности, приведены следующие красители: а) в бензольном кольце A в пара-положении к оксигруппе находится CH_3-группа б); R — ациламиногруппа, ацил которой содержит не более 2 атомов C, R'— NO_2 и в) R — ацетиламиногруппа, R'— NO_2 и в бензольном кольце A в пара-положении к оксигруппе находится CH_3-группа. М. М.

23552 П. Водонерастворимые моноазокрасители и способ их получения (Colorants monoazoïques insolubles dans l'eau et procédé pour leur préparation) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1043909, 12.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 7, 547 (франц.)]

Моноазокрасители получают сочетанием диазосоединений производных аминов общей ф-лы (I) (R — алкил или алкоксил; бензольное ядро C_6H_5 содержит один или несколько атомов галоида) с ариламидом 2,3-оксинафтойной к-ты (II), бензольное ядро которого содержит не менее 1 атома галоида. I и II не содержат растворяющих групп. В качестве примера приведен II, содержащий в ариламидной группе галоид в пара-положении. О. С.

23553 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Фишер (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Fischer Ernst) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 899538, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 695 (нем.)]

Прочные к свету, стирке и кипячению, не растворимые в воде моноазокрасители для крашения растительных волокон, эфиров целлюлозы, естественных и искусств. смол и изготовления лаков, получают сочетанием диазосоединений амидов 3-амино-4-алкоксибензойных к-т с ариламидами 2,3-оксинафтойной к-ты общей ф-лы (I) (R' и R''— галоид или OR, причем R' не равно R''; R—

CH_3 или C_2H_5; R‴— H, галоид или алкоксигруппа; I не содержит заместителей, сообщающих растворимость в воде) на волокне, на субстрате или как таковых. Указаны синевато-красный краситель для хлопка состава: амид 3-амино-4-метоксибензойной к-ты (II) → I (R″ — OCH_3, OR — OCH_3, R′— Cl, R‴— H) и яркорозовые красители для хлопка или вискозы состава: II (или II + метилтаурин) → I (R′ — OCH_3, OR — OCH_3, R″— Cl, R‴ — H). О. Ч.

23554 П. Кобальтсодержащие азокрасители и способ их получения (Colorants azoique scontenant du cobalt et leur procédé de préparation) [Sandoz Soc., An.]. Франц. пат. 1073728, 28.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 387—388 (франц.)]

Получают Co-содержащие азокрасители обработкой Co-отдающими в-вами красителей общей ф-лы (I) (R — H, Cl, CH_3, NH — COH, NH — CO — алкил или NH — COO — алкил; R′ — H, CH_3, OCH_3, NH—COH, NH — CO — алкил или NH — COO — алкил, если R — H или Cl; R′— H, если R — CH_3, NH — COH, NH — CO — алкил или NH — COO — алкил; R″— алкил). Красители содержат менее 1 атома Co на 1 моль моноазокрасителя. Они окрашивают шерсть, шелк, кожу и полиамидные изделия в очень прочные коричневые тона. Ю. В.

23555 П. Дисазокрасители и способ их получения (Colorants disazoiques et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1059692, 26.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 947 (франц.)]

Дисазокрасители общей ф-лы (I) (R — остаток ароматич. *o*-оксикарбоновой к-ты) окрашивают волокна целлюлозы и регенерированной целлюлозы в красный цвет. О. С.

23556 П. Дисазокрасители, содержащие медь, способ их получения и применения (Colorants disazoiques contenant du cuivre, procédé pour leur préparation, procédé de teinture et matières teintes conformes a celles obtenues) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1039453, 7.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 201 (франц.)]

Для получения Cu-содержащих дисазокрасителей действуют соединениями, отдающими Cu на азокрасители общей ф-лы (I) (один R — H, другой R — сульфогруппа; R[1]— фенил, содержащий азогруппу и NH-группу в пара-положении; R[2] связан с атомом C триазинового ядра и представляет собой галоид, окси- или аминогруппа или остаток амина бензольного ряда, связанный с триазиновым ядром через N; R[3]— остаток бензольного ряда; R[4]— заместитель, способный образовать *o*, *o*′-диоксиазометаллич. комплексы). Красители окрашивают шерсть, шелк и волокна целлюлозы и регенерированной целлюлозы в цвет бордо, прочный к свету. О. С.

23557 П. Трисазокрасители, способ их получения и крашения ими (Nouveaux colorants trisazoiques, leur procédé de préparation, procédé de teinture et matieres teintes à l'aide de ces colorants) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1049051, 28.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 8, 625 (франц.)]

Трисазокрасители общей ф-лы (I), где R — фенил, предпочтительно сульфированный. Красители окрашивают велюровую кожу в интенсивный зеленовато-черный цвет без металлич. блеска. О. С.

23558 П. Полиазокрасители и способ их получения. Боссард, Келлер (Polyazo dyestuffs and process of making same. Bossard Werner, Keller Ernst) [J. R. Geigy A.-G.]. Канад. пат. 495036, 4.08.53

Описаны способные к образованию Cu-комплексов полиазокрасители общей ф-лы (I) (R′— алкил, циклоалкил, аралкил или арил бензольного ряда; X — CH_3, C_2H_5 или CH_2COOH; B — радикал бензольного ряда, имеющий группу COOH в орто-положении к азогруппе; A — радикал азосоставляющей). I получают сочетанием бисдиазотированного 4,4′-диамино-3,3′-диалкоксидифенила с 1 молем моноазокрасителя общей ф-лы (II) (R′ и B имеют вышеуказанные значения) и с 1 молем азосоставляющей A — H, представляющей *o*-оксикарбоновую к-ту бензольного или нафталинового ряда, сочетающуюся в пара-положении к оксигруппе, производное нафтола, сочетающееся в орто-положении к оксигруппе или моноазокраситель ф-лы II, где R′ имеет вышеуказанное значение или H, а B — арил бензольного ряда. В частности, указаны красители: 1-нафтол-4-сульфокислота ← дианизидин (I) —щел.→ 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислота ←кисл.— 5-нитро-2-аминобензойная к-та (II) и II —кисл.→ 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота ←щел.— I —щел.→ 2-оксиэтиламино-5-нафтол-7-сульфокислота ←кисл.— II. Полученные красители окрашивают целлюлозные волокна после обработки Cu-солями в весьма прочные тона от фиолетово-синего до темносинего и темносерого. Я. К.

23559 П. Получение сухих устойчивых легко диспергирующихся препаратов сернистых красителей (Process for producing dry, stable, easily dispersible sulphur dyestuff preparations) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Англ. пат. 705936, 24.03.54 [Dyer, 1954, **111**, № 10, 733—734 (англ.)]

Высокодисперсные препараты сернистых красителей получают обработкой этих красителей восстановителем, взятым в кол-ве, не достаточном для полного восстановления красителя (20% от необходимого), в присутствии защитного коллоида и диспергатора, способствующего сохранению тонкодисперсного состояния во время последующей сушки. Такие неполностью восстановленные красители непосредственно для крашения непригодны, вследствие очень высокого сродства к волокну. В качестве восстановителей для них рекомендуются: Na_2S, $Na_2S_2O_4$ или глюкоза в присутствии

щелочи; защитные коллоиды и диспергаторы: декстрин, сульфитный щелок, продукты конденсации CH_2O и ароматич. сульфокислот и спец. добавки, обладающие дубящим действием, напр. танниганы, тамол NN или декол. 160 ч. гидронового синего R, 80 ч. тамола NN, 350 ч. воды и 5 ч. Na-соли олеилметилтаурина затирают в пасту с 15 ч. растворенной глюкозы, добавляют 40 ч. Na_2S и при размешивании нагревают до 40°. Полученную вязкую гомог. пасту тотчас сушат на барабанной сушилке, обогреваемой паром 4—5 *ат*; краситель, дающий равномерную пропитку при плюсовании ткани, при крашении ткани на машинах и крашении пряжи в бобинах, и хорошо проникающий внутрь волокна, в том числе и регенерированной целлюлозы, получают в виде непылящих листочков. В. И.

23560 П. Основные полиметиновые красители. Мюллер, Беррес (Basic polymethine dyestuffs. Müller Werner, Berres Carl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2695289, 23.11.54

Основные полиметиновые красители общей ф-лы (I), где R — низший алкил; по меньшей мере один R′— радикал общей ф-лы (II), в которой R^2, R^3 и R^4— низшие алкилы, R^5— ацетил, R^6— H, галоид, NO_2, алкил- или алкоксигруппа, второй R′ может быть H· Ю. В.

23561 П. Красители, представляющие собой четвертичные соли, производные 2-*трет*-аминотиазолонов-5(4). Нотт, Вильямс (Quaternary salt dyes derived from 2-tertiaryamino-5(4)-thiazolones. Knott Edward B., Williams Leslie A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2656352, 20.10.53

Патентуются полиметиновые красители общей ф-лы (I), где R и R′— алкилы; R″ и R‴ — алкилы или арилы или же вместе они представляют собой группу неметаллич. атомов, необходимых для образования гетероциклов, содержащих в цикле 6 атомов, напр., пиперидинового или морфолинового, $n = 1$ или 2, X—анион, а Z—неметаллич. атомы, необходимые для замыкания цикла тиазола, бензтиазола, нафтотиазола, оксазола, бензоксазола, нафтоксазола, селеназола, бензселеназола, нафтоселеназола, тиазолина, 2- или 4-замещ. хинолина, 1- или 3-замещ. изохинолина, 3,3-диалкилиндоленина или пиридина. Я. К.

23562 П. Зеленые прямые красители антрахинонового ряда и способ их получения (Green substantive dyestuffs of the anthraquinone series and process for their manufacture) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 713580, 11.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2919, 694 (англ.)]

Зеленые красители получают соединением медного антрахинонового синего, содержащего аминогруппу, с желтым аминоазосоединением дикарбоновой к-ты, способной к лакообразованию, при помощи дигалоидангидрида терефталевой к-ты. См. также РЖХим, 1954, 50663. В. У.

23563 П. Сульфированные антрахинонафтокарбазоловые красители и способ их получения (Sulphonated anthraquinone naphthocarbazole dyestuffs and process for preparing them) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Англ. пат. 721310, 5.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 3, 156 (англ.)]

Коричневые, окрашивающие в нейтр. среде кислотные красители общей ф-лы (I) (R — углеводородный остаток, содержащий 1—12 атомов C; R′— H, CH_3, галоид или SO_3M, а M — H или солеобразующий радикал; *n* — положительное число) получают конденсацией 1-[(углеводородсульфонил)-бензамидо]-4-галоидантрахинона с 2-нафтиламином и последующей циклизацией полученного в-ва в карбазол. 1-[(*п*-метилсульфонил)-бензамидо]-2-метил-4-хлорантрахинон нагревают 10 час. при 170° в *о*-дихлорбензоле с 2-нафтиламином в присутствии ацетатов K и Cu и циклизуют полученный продукт размешиванием в H_2SO_4 при 30—40°, пока проба не будет растворяться в разб. водн. р-ре соды. Ю. В.

23564 П. Кубовые красители и их получение. Керн, Зуттер, Хольбро (Vat dyestuffs and process of making them. Kern Walter, Sutter Paul, Holbro Theodor) [Ciba, Ltd]. Канад. пат. 501840, 27.04.54

Предложены кубовые красители общей ф-лы (I), содержащие одно или несколько антрахиноновых ядер и ациламиногрупп, среди последних не менее одного ароматич. остатка карбоновой к-ты, замещенной сульфамидной группой. В частности, приведены кубовые красители ф-лы I: а) где R — COC_6H_5, R′— $C_6H_4SO_2$-$N(CH_3)_2$- *п*, и б) кубовый краситель, получаемый циклизацией с образованием карбазолового цикла при обработке конц. H_2SO_4. красителя ф-лы I, где R — остаток ф-лы (II), R′— фенил. В. И.

23565. П Получение кубовых красителей дибензантронового и изодибензантронового ряда. Хьюбер, Крауэр (Process for preparing vat-dyestuffs of the dibenzanthrone and isodibenzanthrone series. Huber Wilhelm, Krauer Karl). Канад. пат. 501956, 4.05.54

Этерифицированные незамещ. оксодибензантроны, оксоизодибензантроны, оксидибензантроны, оксиизодибензантроны, смеси оксо- и оксидибензантронов и смеси оксо- и оксиизодибензантронов получают алкилированием их в высококипящих инертных р-рителях в присутствии растворимых в названном р-рителе органич. восстановителей (незамещ. фенолов или нафтолов) с восстановительными свойствами, превышающими таковые фенольной оксигруппы, в присутствии связывающих к-ту средств. В частности, указаны: получение Bz 2, Bz 2′-диметоксидибензантрона (OCH_3-группы в положении 2 и 2′ бензольного кольца бензантрона) нагреванием Bz 2′, Bz2′-диоксодибензантрона (I) с метиловым эфиром *п*-толуолсульфокислоты в высококипящем инертном р-рителе в присутствии карбоната щел. металла и незамещ. нафтола и получение Bz2, Bz2′-диалкоксидибензантрона алкилированием смеси I и Bz 2, Bz 2′-диоксидибензантрона при обработке алкилирующим агентом, у которого

алкил содержит ~2 атома С, в присутствии высококипящего р-рителя и органич. восстановителя. В. И.

23566 П. Монотриазоловые флуоресцентные соединения и способ их получения (Composés monotriazoliques fluorescents et leur procédé de préparation) [I. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1071727, 3.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 313 (франц.)]

Способ получения оптически отбеливающих в-в, производных 1,2,3-триазола, состоит в последовательном проведении следующих операций: 1) сочетания диазотированных замещ. или незамещ. 4-аминостильбен-2-сульфокислот, с замещ. или незамещ. нафтиламинами, сочетающимися в орто-положение к аминогруппе и не содержащими других ауксохромных и хромофорных групп; 2) окисления полученного *о*-аминоазокрасителя в производное 1,2,3-триазола общей ф-лы (см. РЖХим, 1954, 48982). Полученные соединения могут быть применены для оптич. отбеливания целлюлозных волокон, бумаги, полиамидов и шерсти. О. С.

23567 П. Крашение кислотными красителями и их получение (Dyeing with acid dyestuffs and dyestuff preparations therefor), [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister, Lucius und Brüning] Англ. пат. 723928, 16.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 268 (англ.)]

Значительно более яркие окраски с более высокими прочностями получают в случае применения при крашении сульфаминовой к-ты или ароматич. сульфиновых к-т и их солей, вместо обычных H_2SO_4 или $HCOOH$. В. У.

23568 П. Способ получения растворимых кубовых красителей акридонового ряда (Preparation of soluble vat dyes of the acridone series)[American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 710302, 9.06.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 9, 420 (англ.)]

Указанные продукты получают восстановлением, получением сложного эфира и циклизацией в водн. щел. р-ре с применением $Na_2S_2O_4$ в качестве восстановителя и продукта присоединения SO_3 к третичному основанию. См. также РЖХим, 35775. В. У.

См. также: 22486, 22578, 22583—22585, 22605, 22622, 23945; 8180Бх

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

23569. Характерные особенности отношения к красителям шерсти разного качества. Броммелсик, Берген, Милсон (The dyeing characteristics of different wool grades. Brommelsiek William F., Bergen Werner von, Millson Henry E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 3, 73—86 (англ.)

Изучено поведение в крашении 4 видов шерсти: австралийской тонкой, ново-зеландской среднего качества и американской тонкой и средней при использовании кислотных, металлсодержащих и кислотнохромовых красителей. Наблюдается значительное разнообразие в глубине и оттенке окрашенной в одинаковых условиях шерсти разного качества в зависимости, преимущественно, от тонины волокон. Повышение показателя «качества» шерсти на единицу приводит к увеличению глубины окраски на 5%. Отмечена более высокая скорость поглощения красителей более грубыми волокнами при практически одинаковом общем кол-ве поглощенного красителя, определявшемся путем исследования остаточных ванн после достижения равновесия с помощью кварцевого спектрофотометра Бекмана. Волокна разного диаметра в пределах одного качества шерсти окрашиваются одинаково. Степень ровноты окраски определяется не по результатам крашения в начальном периоде при более низкой т-ре, а лишь в конце обработки в кипящем р-ре. Е. Т.

23570. Причины образования пятен при карбонизации шерстяных тканей. Вукосавльевич (O uzrocima fleka kod kazboniziranja vunenih tkanina. Vukosavljević Slobodan), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 2, 10—11 (серб.; рез. англ., франц., нем.)

Отступления от установленного режима карбонизации, вызывающие неоднородное распределение к-ты в ткани, приводят к неравномерности окраски. Необходимо обеспечивать постоянство конц-ии р-ра H_2SO_4; однородность условий отжима и сушки ткани; устранение длительного вылеживания пропитанной H_2SO_4 ткани и действия на нее солнечного света. Рекомендуется введение в р-р к-ты смачивателей. А. С.

23571. Беление стабилизированным гипохлоритом. Деван (Fehérítés stabilizált hipoklorittal Dévay Józsefné), Magyar textiltechn., 1955, № 3, 111—113 (венг.)

По Шилову HClO образует непрочные сложные эфиры с углеводами и хлорирует ароматич. соединения (красители). Поэтому стабилизация гипохлорита при белении путем защиты от его действия OH-групп возможна, напр., путем поглощения ионов силиката. Эта защита не распространяется на красители. Наиболее эффективным оказался р-р, содержащий 0,3—0,6 *г/л* активного хлора, 3—6 *мл* жидкого стекла и 0,05—0,2 *г/л* $Pb(NO_3)_2$. Беление начинают при 20—30°, доводя затем т-ру до 40—50°. Длительность 1 час (вместо 2 час. без стабилизатора), безопасная область т-р 20—60° (вместо 15—25°). Г. Ю.

23572. Механическое вспомогательное устройство для интенсификации текстильно-химических процессов в отделочном производстве. Хёйзерман, Хаблютцель (Ein mechanisches Hilfsmittel zur Unterstützung textilchemischer Prozesse in der Ausrüstindustrie. Häusermann J., Hablützel E.), Textil-Rundschau, 1954, **9**, № 12, 621—628 (нем.)

На лабор. и производственной роликовых машинах установлен механич. вибратор («турбинатор») в виде цилиндра с четырьмя приваренными лопастями, подвергаемого осциллирующему вращению (амплитуда — несколько *мм*). Выполнены опыты промывки и крашения хлопчатобумажных и найлоновых тканей при числе вращений вибратора от 1000 до 2900 в 1 мин. Достигнуто ускорение процесса и значительное улучшение прокраса основы даже при низкой т-ре (60°) при крашении красителями: прямым синим RW, прямым коричневым 5 G, кубовым цибанон яркозеленым BF. Действие вибратора не заменяет повышения т-ры (в крашении прямыми красителями) в отношении увеличения прочности окраски и не улучшает ровноту крашения. В опытах смывки стандартного загрязнения с вибратором в 2 прохода при 60° достигнут такой же эффект, как без вибратора за 10 проходов при 80°. При смывке щелочи с тяжелой ткани действие вибратора существенно при низкой т-ре (30°) и не сказывается при высокой т-ре (92°). Действие вибратора при смывке объясняется ударным («катапультным») эффектом на частицы загрязнения, окруженные сольватной оболочкой. Более сложен механизм действия в крашении, где ускоряется главным образом проникновение частиц красителя к поверхности волокна. В отдельных опытах найдено, что вибрация ускоряет достижение осмотич. равновесия в осмометре с полупроницаемой перегородкой. Процессы диффузии ускоряются не для всех красителей, что связано, повидимому, с соотношением величин частиц красителей и диаметра субмикропор. Л. Б.

23573. **Влияние «сродства» в процессах плюсования.** **Маршалл** (Affinity effects during padding. Marshall W. J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 13—20 (англ.)

При плюсовании сухой ткани р-ром индивидуального красителя через определенный промежуток времени достигается равновесие между значениями скорости изменения содержания красителя в ящике плюсовки, поступления питающего р-ра (v *л*/мин.) и удаления р-ра с тканью: $VdC/dt = vC' - xvC$, где V — объем р-ра в плюсовке в *л*, C (*г/л*) — конц-ия красителя через время t и C' (*г/л*) — конц-ия питающего р-ра. При постоянном значении фактора «сродства» красителя x конц-ия р-ра в плюсовке определяется величинами x и tv/V и действует зависимость: $C/C' = (1/x)\,[1 + (x-1)\exp(-xtv/V)]$, где C/C' — относительное изменение интенсивности окраски материала в начальный и последующий периоды, а tv/V характеризует время, в течение которого обменивается р-р в ящике плюсовки. Получены расчетным и опытным путем графики (параболы), выражающие зависимость между C/C' и tv/V для значений $x = 1{,}1$; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0; 2,25; 3,0 с хорошей сходимостью расчетных и опытных данных для 4 прямых красителей. Величина x, от которой сильно зависит достижение равновесия, определяется т-рой ванны, природой красителя, конц-ией электролита, структурой ткани и природой волокна. Равномерная интенсивность крашения партии ткани достигается надлежащим разведением начальной ванны. При плюсовании должны применяться плюсовки миним. объема; однако уменьшение объема лимитировано требованиями равномерной пропитки ткани. Теоретич. расчеты усложняются в случае применения смесей красителей с разной величиной x, а также при плюсовании влажной ткани. Приведены значения x для 9 прямых красителей. Л. Б.

23574. **Основные механизмы абсорбции красителя при крашении на плюсовке.** **Манн** (The basic mechanisms of dye absorption during pad-dyeing. Mann H. B.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 7—12 (англ.)

Исследован процесс абсорбции воды и водн. р-ров прямых красителей (голубого FF и фиолетового R) целлофановой пленкой, вискозной нитью и тканью из вискозного штапеля в процессе их пропуска через лабор. плюсовку с моторным приводом. Длительность обработки (в интервале от долей секунды до 20 сек.) вычислялась по линейной скорости и длине заправки. Краситель поглощается материалом двумя путями: абсорбцией на поверхности отдельных нитей и механич. удерживанием р-ра внутри структуры изделия. Показано различие характера абсорбции воды и р-ра красителя. Вода абсорбируется в течение 8—10 сек., после чего наступает равновесие. Небольшое кол-во красителя абсорбируется в начальный период, и сорбция не увеличивается до тех пор, пока не началось набухание волокна; после этого поглощение резко возрастает за счет диффузии внутрь волокна. Абсорбируемые кол-ва воды и красителя зависят от уд. объема волокна. Соотношение кол-в (в *г*) сорбированного красителя и воды R определяется выражением $R = [D + P(C + a)]/100\,E$, где D — кол-во *г* красителя на 100 *г* целлюлозы; P и E — избыточное поглощение воды тканью (*г*/100 *г* целлюлозы) соответственно сравнительно с волокном и сравнительно с образцом при кондиционной влажности; C — конц-ия красителя в ванне (*г/г* H_2O) и a — избыточная конц-ия красителя в сорбированной волокном воде при очень кратковременном погружении. При удлинении обработки или повышении т-ры вступает в действие нормальный механизм субстантивного крашения, и кол-во поглощенного красителя увеличивается. Л. Б.

23575. **Проблема равномерного крашения штапельных тканей.** **Свилленс** (Le problème de l'unisson en teinture des tissus de fibranne. Swillens P.), Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 10, 67—69, 71, 73, 74 (франц.)

Вискозное штапельное волокно проявляет повышенное набухание в воде, что обусловливает его повышенную реакционную способность, растяжимость в мокром состоянии и повышенное сродство к красителям. Для получения равномерных окрасок на изделиях из этого волокна рекомендуется плюсовочно-джигерный способ крашения: сухую ткань плюсуют р-ром прямых красителей и переносят на роликовую красильную машину или барку, где обрабатывают р-ром электролита с добавлением, в случае надобности, небольшого кол-ва диспергаторов. Обработку на барке на р-ре 7—10 *г/л* электролита начинают при 60°, затем в течение 15—20 мин. доводят т-ру до 95° и обрабатывают при этой т-ре 30—45 мин. В случае использования роликовой машины достаточно 4—5 проходов при 95°. Далее следуют операции, обычно применяемые после крашения. О. С.

23576. **Теоретические и практические вопросы крашения шерсти.** **Ристич** (Teorisko-praktična objašnjenja boja i procesa bojenja. Ristić ing. Živoslav), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 1, 16—20 (серб.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрены хим. р-ции, происходящие при крашении шерсти кислотными и кислотно-хромовыми красителями (образование солей красителя с амино- или иминогруппами кератина шерсти), а также условия динамич. равновесия при крашении с добавлением выравнивателей и механизм их действия. Присоединение красителя шерстью — процесс не только хим., но и физ.-хим. (проявления диффузии, капиллярности, Ван-дер Ваальсовых сил). З. Б.

23577. **Изменения шерсти в зависимости от значений pH красильной ванны.** **Шёнпфлуг** (Veränderungen der Wolle in Abhängigkeit vom pH-Wert des Färbebades. Schönpflug E.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 5, 490—493 (нем.)

Опыты обработки образцов шерсти в условиях, соответствующих крашению, при варьировании значений pH р-ра с последующим исследованием степени сохранности волокон (растворимость в щелочи и в к-те, содержание цистина, прочность) показали, что при обычно принятых для всех групп красителей, кроме кубовых, режимах (pH 2—7; длительность обработки в кипящем р-ре 45—90 мин.) шерсть не претерпевает имеющих практич. значение повреждений. А. С.

23578. **Достижения в области получения прочных окрасок шерсти.** **Димович** (Nove smernice i postupci u razvitku postojanog bojadisanja vune. Dimović Slavko), Textil. ind., 1955, **3**, № 2, 12—17 (серб.)

Появление новой группы металлсодержащих красителей типа ирганалов, цибаланов, ланазинов и др. создает значительные возможности в части получения прочных окрасок на белковых и полиамидных волокнах. А. С.

23579. **Крашение искусственных белковых волокон.** **Читем, Линдли** (Dyeing regenerated protein fibres. Chetham R. C., Lindley F. W.), Brit. Rayon and Silk J. 1955, **31**, № 368, 52—56 (англ.)

Искусственные белковые волокна (фибролен, викара, ардиль, меринова) отличаются от шерсти химически содержанием металлич. радикалов и большего числа кислотных групп, практически отсутствием цистиновых связей, а также наличием большого числа поперечных связей, специально созданных при произ-ве волокон для повышения их прочности. Эти отличия проявляются в процессах крашения и отделки и, в ча-

стности, сказываются в повышении способности к набуханию искусств. белковых волокон, обнаруживающих повышенное сродство к красителям большинства групп. Крашение кислотными, кислотнохромовыми, прямыми красителями проводится в обычных для этих красителей условиях, но при необходимости тщательного контроля и регулирования pH. Для металлсодержащих красителей типа неоланов возможно применение менее кислой среды (pH 4) сравнительно с требующейся для шерсти. Кубовые красители рекомендуется применять по методам суспензионному или с использованием расплавленного металла. Целесообразно также приводить крашение «в массе» в процессе изготовления волокон. Л. С.

23580. **Влияние формальдегида при крашении полиамидного и ацетатного волокна с применением нафтолов ряда AS. Лёвенфельд** (Über die Wirkung des Formaldehyds bei der Naphtol AS-Färbung von Polyamid- und Azetatseide. Löwenfeld R.), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 10, 1121—1123 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При крашении хлопка с применением нафтолов ряда AS добавление CH_2O увеличивает устойчивость их к действию CO_2 воздуха. При крашении же гидрофобных искусств. волокон присутствие CH_2O дает более слабые окраски, уменьшая способность нафтолов сочетаться. Нафтолы AS для крашения синтетич. волокон применяются в смеси с свободным недиазотированным амином (офнацетовые красители); проявление окрасок на волокне производят путем диазотирования при нагревании, причем одновременно происходит и сочетание. Другой формой являются смеси нафтолов AS со стабилизированным диазосоединением (офнаперльсолью RRA); в этом случае не требуется диазотирования — сочетание происходит при нагревании в кислой среде. Наблюдаемое уменьшение интенсивности окрасок в присутствии CH_2O объясняется тем, что нафтолы AS с CH_2O образуют метилольные соединения, не сочетающиеся с освобождающимся при подкислении диазосоединением. Возможно, также, что 2 молекулы метилольного соединения конденсируются на волокне с образованием метиленового соединения. Для проверки этого предположения проведены опыты пропитки ацетатного волокна нафтолом AS с добавлением CH_2O. Образовавшееся соединение затем извлекали многократной обработкой спирт. р-ром NaOH при 50°, подкисляли HCl и фильтровали. При разбавлении фильтрата водой выпадал осадок бледножелтого цвета. Элементарный анализ и определение т. пл. (252°) очищ. и перекристаллизованного осадка подтвердили правильность предполагаемой ф-лы образующегося соединения. О. С.

23581. **Крашение триацетатного волокна.**— (Dyeing triacetate) Brit. Rayon and Silk J., 1955, **31**, № 371, 72, 74 (англ.)

Вновь выпущенные триацетатцеллюлозные волокна по своим свойствам приближаются к синтетич. волокнам и в отличие от ацетатного шелка более устойчивы к тепловым обработкам и гидролизу. Для них допустима т-ра до 220° при глажении и до 130° при крашении в условиях pH<10. Для крашения этих волокон применяют красители: дисперсные, нерастворимые азо- и некоторые кубовые. Хорошие результаты дает крашение при т-ре >100°, а также при введении в ванну интенсификаторов-носителей. Для образования на волокне нерастворимых азокрасителей пользуются новым методом, предусматривающим одновременное нанесение азотола и азоамина из водн. дисперсии и последующее диазотирование и сочетание непосредственно на волокне. Л. С.

23582. **Исследование крашения изделий из дакрона при использовании интенсификаторов-носителей. Коллинс, Дарби, Гаррис, Хауэлл** (A study of the dyeing of dacron fabrics by the carrier method. Collins Zeddie L., Darby Louis G., Harris Gettys A., Howell John H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 1, P29—P30 (англ.)

В лабор. условиях крашения дакрона дисперсными красителями для ацетатного волокна исследовались 7 интенсификаторов-носителей [довисайд A (натриевая соль ортофенилфенола) *п*-фенилфенол, *п*-фенилметилкарбинол, салициловая к-та, β-нафтол (I), бензиловый спирт, бензойная к-та]. Установлено, что наилучшие результаты дает применение 15% I или 20% бензойной к-ты или 15% бензилового спирта или сочетания 5% бензойной к-ты и 10% I. Для увеличения эффективности I и довисайда A рекомендуется добавлять ацетофенон. Разработан новый усовершенствованный режим крашения, предусматривающий предварительное нанесение на изделия на плюсовке дисперсии красителя и последующую обработку (в мокром или высушенным виде) в нагретом р-ре, содержащем 2% красителя, 15% довисайда, 2% ацетофенона, при доведении pH до 5 добавкой CH_3COOH. После обработки в этом р-ре в течение 1 часа проводят промывку, а затем обработку 20 мин. при 70° р-ром с содержанием 3% $Na_2S_2O_4$ и 3% NaOH и промывку. Л. С.

23583. **О предупреждении пороков при набивке тканей. Шэнь Ли-цин** (防止印花被單搭色的體會 · 沈立青), 染化, Жаньхуа, 1954, № 12, 17 (кит.)

Главными причинами образования пороков при набивке тканей являются неправильное составление печатной краски в части нарушения однородности ее состава, а также отклонения от установленного режима последующей обработки в зрельнике. Ч. М.-В.

23584. **Применение в качестве загустителей для печати пигментными красителями синтетических смол и производных целлюлозы. Отон** (L'utilisation des liants cellulosiques et résiniques dans l'impression des pigments. Hoton P.). Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 12, 47—52 (франц.)

При применении в печати органич. или неорганич. пигментов рекомендуются в качестве загустителей препараты на базе альгиновой к-ты, синтетич. смол (фиксаппрет, уромат, дуллит, каулит, плекстол) и производных целлюлозы (серикоза). Для повышения прочности окраски в состав печатных красок вводят также гидрофобизирующие в-ва, напр. этилен-1-2-бикарбаматометилпиридиний или велан. Приводятся общие сведения о нанесении печатной краски и об условиях сушки и последующей обработки. А. П.

23585. **Придание шерсти молеупорности путем химического модифицирования. Цан, Рёйхле** (Über die Darstellung mottenfester Wolle durch chemische Modifizierung. Zahn H., Räuchle A.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 1, 89—93 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При изучении методов хим. модифицирования, примененных для придания шерсти устойчивости к действию бактерий (РЖХим, 1955, 4633), установлено, что некоторые обработки (напр., эпихлоргидрином, уксусным ангидридом, *бис*-[хлорметил]-диметилбензолом, *п*-бром-ω-бромацетофеноном, хиноном, 1,5-дифтор-2,4-динитробензолом) придают шерсти также молеустойчивость. Результаты работ Гарриса и др. (J. Res. Nat. Bur. Standards, 1942, 29, 381), указывавших на возможность получения молеустойчивой шерсти также путем искусств. замены исходных цистиновых связей кератина тиоэфирными, не получили подтверждения. Наибольшее технологич. значение из числа исследованных (с учетом приобретаемой волокном окраски, устойчивости к щелочи, способност

окрашиваться и др.) имеет обработка *бис*-(хлорметил)-диметилбензолом. А. М.

23586. **Моющие, отбеливающие, обезжиривающие и смачивающие препараты (в текстильной промышленности) и их классификация.** Флейссиг [Obchodni druhy pracich, bělicich, odmašt'ovacich a namáčecich přípravků pro spotřebitele a jejich rozděleni. Fleissig Otto), Textil., 1955, 10, № 3, 82—84 (чеш.)

Классификация и обзор свойств вспомогательных текстильных синтетич. препаратов, их преимущества сравнительно с обычными мылами, применимость для различных видов природных, искусств. и синтетич. волокон. З. Б.

23587. **Способы анализа химического сырья, используемого на красильных предприятиях. Ч. I.** Юэ Чжао (印染厰常用化學原料分析法（一），樂昭），染化，Жаньхуа, 1953, № 10, 26—29 (кит.)

Описана методика анализа уксусной, муравьиной и соляной кислот. Л. Б.

23588. **Определение содержания растительных примесей в очесе после кардочесания репейной шерсти.** Харкер, Хорнер, Хауитт (Determination of vegetable matter in woolly burr removed at the card. Harker R. P., Horner J. L., Howitt F. O.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 4, T256—T263 (англ.)

Сопоставлены методы определения содержания растительных примесей в сорно-репейной шерсти. Надежные результаты получены путем обработки 1 *г* шерсти 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH в течение 5 мин. при 90° и промывки остатка 60%-ным р-ром спирта. Положительную оценку получил также новый метод, основанный на различной способности шерсти и растительных примесей поглощать некоторые красители. Образец весом 1 *г* красят в 20 *мл* р-ра 2 *г/л* солвей голубого B при 90°, pH2 (добавка HCl) в течение 6 час. Кол-во красителя, поглощенного шерстью, определяют колориметрически. Содержание растительных примесей находят по заранее построенному калибровочному графику зависимости кол-ва поглощенного красителя от содержания в навеске растительных примесей. Оба метода пригодны (при правильном отборе образцов) для шерсти с содержанием репья ~20—80%, напр., для очеса после обезрепеивания шерсти. Ошибка измерения ±1%. Е. Т.

23589. **Исследования выцветаемости окрасок и способов ее оценки.** — (Studies on the acceptability and perceptibility of fading.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, 43, № 26, P885—P890 (англ.)

Выполнены предварительные исследования серии образцов шерстяной ткани, окрашенных кислотными красителями (18 цветов, в трех стадиях выцветания для каждого цвета, с участием 18 наблюдателей) для подготовки способов объективной оценки степени выцветания. Образцы экспонировались на федометре; визуальная оценка производилась при освещении лампой дневного света. На промежуточных стадиях выцветания получены спектры отражения образцов (самопищущий спектрофотометр) и вычислены трехцветные коэфф. По этим данным с помощью ф-лы Адамса определены цветовые различия экспонированных и неэкспонированных частей. Сопоставлены инструментальные и визуальные оценки образцов; отмечено, что значительное повышение чувствительности инструментальных измерений сравнительно с визуальными нецелесообразно, и что единичные определения не характеризуют выцветания. Л. Б.

23590 П. **Оптически отбеливающие вещества.** Хентрих, Гётте, Энгельбрехт (Optische Bleichmittel. Hentrich Winfried, Götte Ernst, Engelbrecht H. J.) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 4552, 29.06.53

Водорастворимые стильбеновые производные (I), содержащие диацилимидогруппы ф-л $[C_6H_5CONHC_6H_3(C_6H_5SO_2NHSO_2)CH=]_2$; $[C_{10}H_7CONHC_6H_3(CH_3SO_2NHSO_2)CH=]_2$ и т. п. и флуоресцирующие на свету синим или синевато-фиолетовым цветом, создают прочный к стирке оптически отбеливающий эффект. Ткани обрабатывают р-рами **I** в конц-иях 0,01—0,5 *г/л*. Эту операцию можно совмещать с хим. белением, вводя **I** в последнюю промывную ванну. **I** могут быть также добавлены к аппретирующим в-вам для бельевых тканей из хлопка, льна, штапельного волокна, искусств. шелка, а также введены в состав печатных красок при вытравной и резервной печати. Они применимы при отбелке бумаги, получении фотобумаги, для покрытий кожи, для косметич. средств, мыла и т. п. Пример: бельевую ткань, пожелтевшую вследствие инкрустирования Fe, обрабатывают в р-ре, содержащем 0,05 *г/л* 4,4'-*бис*-(2,4-дифениламино-1,3,5-триазинил - 6) - диаминостильбен - 2, 2' - (дисульфондиметансульфонимида) в форме натриевого соединения, отжимают и сушат обычным способом. О. С.

23591 П. **Способ повышения связности текстильных волокон** (Procédé pour l'obtention d'un «crochet» permanent sur les fibres textiles qui en sont dépourvues) [Ets Agache, Soc. An. de Perenchis]. Франц. пат. 1046354, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 45, 10382 (нем.)]

Для повышения связности текстильных волокон (хлопка, льна, джута, рами, конопли) их обрабатывают в процессе прядения эмульсией синтетич. смол (напр., поливинилацетата, полиметилметакрилата) с величиной частиц <0,1 μ. Частицы заряжены положительно и могут пластифицироваться полигликолями (мол. в. >2000). Напр., на 1000 *кг* американского хлопка наносят обрызгиванием 20 *л* состава, содержащего 4 *кг* полиметилметакрилата с положительно заряженными частицами, 2 *кг* бутилфталата, 2 *кг* полиэтиленгликоля (мол. в. 3000) и 12 *кг* воды. После улетучивания влаги при высыхании волокна оказываются покрытыми частицами пластифицированной смолы. П. Ч.

23592 П. **Способ приготовления замасливателей и замасливающих составов для текстильных волокон.** Лёфлер (Verfahren zur Herstellung von textilen Schmälzen und Präparationsölen. Löffler Karl). Пат. ГДР 8209, 6.09.54

Патентуется способ получения замасливателей и замасливающих составов, отличающийся тем, что в минер. масла вводят нерастворимые (или не полностью растворимые) оксиэтилированные продукты высокомолекулярных органич. оксисоединений и сложные эфиры органич. моно- или поликарбоновых к-т и высокомолекулярных поли- или моноспиртов. Напр., в колбу, снабженную термометром и насадками, при перемешивании вводят 300 *г* минер. масла с вязкостью 5,9° E при 50° и нагревают до 70°. При длительном перемешивании и нагревании добавляют 200 *г* дигликолевого эфира жирной к-ты (C_7— C_9). Затем при 70° последовательно вводят 75 *г* алкилфенил-6-гликолевого эфира, 25 *г* алкилфенил-19-гликолевого эфира (C_9— C_{12}) и 5 *г* эфира моностеариновой к-ты и гептаэтиленгликоля. При этом получают прозрачное, коричневатое масло, которое после охлаждения выделяет только небольшой процент нерастворимых составных частей. Масло обладает прекрасной эмульгирующей способностью и применимо в качестве замасливателя. По описанному способу могут применяться также минер. масла с вязкостью 2,4—6,0° E, диэтилбутиловый эфир адипиновой кислоты, диэтилгексиловый и диэтилбутиловый эфиры фталевой к-ты, моноэфиры гексаэти-

ленгликоля и смеси карбоновых к-т, полученных из окисленных парафинов, содержащих 21—25 атомов С. П. Ч.

23593 П. Очистка шерсти (Cleaning wool) [American Chemical Paint Co.]. Австрал. пат. 160666, 3.02.55

Патентуется способ очистки шерсти, предусматривающий промывку волокна в водн. р-ре органич. синтетич. детергента, сбор использованной жидкости, добавку к ней сульфата алюминия, перемешивание и отделение жидкости от флокулированных в-в. Е. Т.

23594 П. Очистка и обезжиривание шерстяной ленты. Муди (Cleaned and degreased wool sliver and processes and products employing the same. Moody Walter F.) [Bigelow-Sanford Carpet Co., Inc.]. Канад. пат. 507132, 9.11.54

Патентуется процесс приготовления шерстяной ленты, перерабатываемой в ворсовую пряжу и ворсовые ковры и пледы, предусматривающий обрызгивание грязной шерсти в процессе трепания водн. дисперсией бентонита (диаметр частиц $<0,5\ \mu$) с содержанием электролита, предупреждающего набухание бентонита. При этом на волокнах шерсти и содержащихся в ней частицах жира и грязи распределяется ~1% бентонита (от веса шерсти). В процессе кордочесания ~75% этого кол-ва удаляется совместно с не менее, чем половиной исходного содержания загрязнений шерсти. Лента с содержанием остальной части загрязнений и мелких частиц бентонита может быть переработана в пряжу без замасливания. Е. Т.

23595 П. Паста для валки текстильных изделий. Дзен, Иида (Felting paste for textiles. Zen Yunosuke, Yida Masa). Япон. пат. 2092, 19.04.54. [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2090 (англ.)]

Смесь из 100 *кг* креозота, 100 *кг* CH_2O 38%-ного, 2,7 *кг* NH_4OH 26%-ного обрабатывают при 90—100° в течение 5 час. с обратным холодильником. Продукт обезвоживают под вакуумом и затем прогревают 2—5 час. при 110—120°. Затем его обрабатывают 60 *кг* бутилового спирта 4 час. при 120° и полученный продукт разбавляют 80 *кг* метилэтилкетона, что дает р-р синтетич. смолы. Пасту для валки получают из 20 *кг* описанного р-ра синтетич. смолы, 50 *кг* синтетич. каучука, 50 *кг* метилэтилкетона, 100 *кг* CCl_4, 2 *кг* ZnO, 0,5 *кг* серы, 0,5 *кг* стеариновой к-ты, 0,1 *кг* $[(CH_3)_2NCS]_2S_2$, 0,2 *кг* альдоль-1-нафтиламина, путем перемешивания смеси при нагревании с обратным холодильником в течение 4 час. Е. Т.

23596 П. Способ обработки шерстяных изделий. Фелл (Procédé de traitement des articles à base de laine. Fell Eric T.) [Stevensons (Dyers), Ltd]. Франц. пат. 1072603, 14.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 317 (франц.)]

Для уменьшения свойлачиваемости шерсти ее обрабатывают водн. р-ром мононадсерной к-ты или одной из ее солей при pH <8 при т-ре от комнатной до 70° или же водн. р-ром нейтр. или основных солей сернистой к-ты или соединений, освобождающих эти соли в водн. среде, при т-ре от комнатной до 100°, предпочтительно в присутствии катионов Na, Li, K, Al, Ba, Ca, Sr, Mg, Mn, Zn и NH_4. О. С.

23597 П. Способ окрашивания эфиров (Procédé de coloration d'esters) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1040068, 13.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 207 (франц.)]

Патентуется способ крашения ароматич. полиэфиров, напр. полимеров эфиров терефталевой к-ты и этилен-, тетраметилен-, гексаметилен- и декаметиленгликоля, предусматривающий обработку при т-ре $>100°$ и при давлении выше атмосферного (напр., при 147° и давл. 3,5 *кг/см²*) красителями для ацетатного волокна в виде р-ра или водн. суспензии. Можно также применять в тех же условиях т-ры и давления водн. суспензии нерастворимого в воде ароматич. амина и азокомпоненты и диазотировать амин, проводя сочетание на волокне. О. С.

23598 П. Повышение сродства акрилонитрильных полимеров к красителям. Д'Алельо (Perfectionnements apportés aux procédés pour améliorer la réceptivité des polymères d'acrylonitrile pour les colorants. D'Alelio Gaëtano F.) [Koppers Co., Ind.]. Франц. пат. 1068794, 30.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 231 (франц.)]

Для повышения сродства полиакрилонитрильных волокон к красителям: кислотным, основным, кубовым и для ацетатного волокна получают сначала сополимер акрилонитрила, содержащий значительно большее кол-во к-ты или полимеризуемого этиленового основания, чем обычно применяемое; полученный сополимер смешивают с обычным полимером акрилонитрила. При этой обработке физ. и механич. свойства и устойчивость к р-рителям не меняются. В качестве этиленовых производных можно применять итаконовую, акриловую, метакриловую, малеиновую и фумаровую к-ты и их эфиры, 2-, 3 и 4-винилпиридины, 5-винил-2-метилпиридин, 2- и 4-винилхинолины, N-пиридилакриламиды, диалкиламинакриламиды, 4-метил- и 4-фенилгуаназолы, 3,5-дифениламино-1,2,4-триазол и другие. О. С.

23599 П. Метод образования на волокне коричневых нерастворимых азокрасителей (Process for producing insoluble brown azodyestuffs on the fibre) [Farbwerke Hoechst. A.-G. vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 706586, 31.03.54 [Dyer, 1954, **111**, № 8, 579 (англ.)]

Коричневые окраски на волокне получают из диазотированного 4-аминодифениламина или продукта его замещения и 1-ациламино-6- или 2-ациламино-7-оксинафталина. Эти окраски имеют высокую прочность к стирке и свету и в этом отношении превосходят получаемые с помощью прямых красителей, упрочняемых обработкой диазотированным *n*-нитроанилином (пара-коричневый). Оранжевые, алые, бордо, золотисто-желтые, красные и синие окраски могут быть получены из 1,6- или 2,7-аминонафтолов, ацилированных при атоме N, при применении других диазосоставляющих. Это свойство имеет большое значение в печатании, так как оно дает возможность получать простым способом белые или цветные резервы по коричневому фону. Белые резервы получают нанесением нелетучего кислого продукта, напр., $Al_2(SO_4)_3$, на ткань, пропитанную щел. р-ром соли щел. металла и 1-ациламино-6-нафтола или 2-ациламино-7-нафтола, с последующей сушкой. Окрашенные резервы получают таким же способом, но с добавлением к нелетучему в-ву диазосоединения, способного сочетаться в кислой среде, напр., двойной хлористой соли Zn и 2-хлор-5-трифторметилфенил-1-диазония, а окраску фона затем проявляют диазосоединением типа 4-аминодифениламина в присутствии $Cr(CH_3COO)_3$. В заключение ткань пропускают через теплую воду, затем через р-р $NaHSO_3$, промывают, обрабатывают в кипящем р-ре мыла, промывают и высушивают. О. С.

23600 П. Способ крашения волокон, содержащих природные или регенерированные белковые вещества, кислотными красителями, применяемыми для крашения шерсти. Грунов (Procédé pour la teinture de fibres contenant des albumines naturelles ou régénérées, au moyen de colorants acides utilisés pour la teinture des laines. Grünow H.). Франц. пат. 1039604, 8.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 207 (франц.)]

Для крашения кислотными красителями волокон, содержащих природные или регенерированные белковые в-ва, проводят предварительную обработку водн. р-ром щел. солей полипептидов, получаемых путем

кислотного гидролиза белков, и затем осаждают в отдельной ванне или в красильном р-ре эти полипептиды на волокнах минер. или органич. к-тами. Такая обработка защищает окрашиваемые волокна от повреждения при крашении и улучшает равномерность окрасок. О. С.

23601 П. **Способ получения на ацетатных, полиамидных и полиуретановых волокнах окрасок, устойчивых в условиях повторного крашения. Ф и ш е р, М у р и с** (Verfahren zur Herstellung überfärbeechter Färbungen auf Acetylcellulose sowie linearen Polyamiden oder Polyurethanen. F i s c h e r E r n s t, M u r i s F r a n z) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ФРГ 918634, 30.09.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 1, 108 (нем.)]

Волокна обрабатывают аминами с общей ф-лой $NH_2C_6H_4—XNR^1R^2$, и щел. соединениями ариламидов 2-оксикарбазол-3-карбоновой к-ты, 3-оксидифениленоксид-2-карбоновой к-ты или 3-оксидифениленсульфид-2-карбоновой к-ты в водн. р-ре. Затем проводят диазотирование на волокне и обработку в горячей ванне для полноты сочетания. В ф-ле X — группы $—SO_2—$ или —CO-; фенильный остаток может замещаться алкильной, алкокси-, арилоксигруппой или атомом галогена; R^1, R^2— водород, алкил-, аралкил-, арил- или гидроароматич. остаток. R^1 и R^2 не должны быть одновременно атомами водорода, если группа $—XNR^1R^2$ находится в орто-положении по отношению к аминогруппе. Если R^1 и R^2 являются одновременно алкильными остатками, то они могут соединяться друг с другом при образовании гетероциклич. кольца. П. Ч.

23602 П **Способ приготовления печатной краски для сквозного печатания ткани. К е п к а** (Procédé préparation d'une pâte pour l'impression de part en part sur tissus. K e p k a R. M., m - m e). Франц. пат. 1033734, 15.07.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 44, 162 (франц.)]

Для сквозного печатания с получением на изнанке даже тяжелых тканей точного рисунка и цвета в печатную краску вводят смачиватели в увеличенном кол-ве. Смачиватели препятствуют набуханию волокон, что обеспечивает устойчивость структуры ткани. В качестве смачивателей могут быть применены мыла на основе сульфированного касторового масла, продукты их полимеризации, их эфиры, алкилированные нафталинсульфокислоты, продукты конденсации жирных к-т и др. Кроме смачивателей в печатную краску вводят также декстрин, трагант, бритишгом, крахмал и другие загустители в зависимости от рода применяемого р-рителя. Способ осуществляется в 2 фазы: в 1-й производят само печатание, во 2-й вводят такие в-ва, как мочевину. О. С.

23603 П. **Способ набивки текстильных материалов, закрепляемых на поверхности стола** (Procédé d'impression d'etoffes textiles appliquées contre la surface d'une table) [Linkro Chemicals, Ltd]. Франц. пат. 1045247, 24.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 6, 471 (франц.)]

Для набивки тканей, накладываемых на поверхность стола, их закрепляют вязким, водоустойчивым клеящим в-вом, состоящим из полиметакрилата высшего алкила, полученного из алифатич. спирта с 6—12 атомами С, или из сополимера этого метакрилата или акрилата низшего алкила, производного алифатич. спирта, содержащего < 6 атомов С. О. С.

23604 П. **Обработка, устраняющая переход в раствор кубовых красителей, нанесенных на целлюлозные материалы путем печатания** (Procédé permettant d'éviter le saignage des colorants de cuve imprimés sur fibres cellulosiques) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1034866 5.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2539 (нем.)]

Чтобы устранить переход в р-р некоторых кубовых красителей при окислении после печатания в окислительную ванну добавляют основные высокомолекулярные органич. соединения, напр. продукты конденсации дициандиамида с CH_2O, меламина с CH_2O, триэтаноламина с мочевиной и метилсульфатом. О. С.

23605 П. **Усовершенствования в печатании текстильных материалов нерастворимыми азокрасителями, образуемыми на волокне. Б е н д е р** (Perfectionnements relatifs à l'rmpression des textiles avec les colorants azoiques insolubles formés sur la fibre. B i n d e r M a u r i c e) [Soc. An. de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor]. Франц. пат. 1031430, 23.06.53 [Teintex, 1953, **18**, № 12, 803 (франц.)]

Для обнаружения перед запариванием пороков печати нерастворимыми азокрасителями, образуемыми на волокне, применяют цветные индикаторы ряда фталеинов и их производных общей ф-лы **I** (X есть —CO— или SO_2—, R и R′— бензольные ядра, содержащие в качестве заместителей атомы галоида, алкил- или алкоксигруппы или группы, могущие образовать нафталиновые ядра с указанными бензольными ядрами; бензольное ядро A может содержать атомы галоида). Эти цветные индикаторы самостоятельно или в смеси с кислотными красителями, не имеющими сродства к целлюлозным волокнам, могут быть введены в печатную краску в момент печатания или смешаны с красителями в пасте или в порошке перед печатанием. О. С.

23606 П. **Способ получения белых и цветных резервов на изделиях из полиамидных волокон** (Procédé de production de réserves blanches et colorées sur des fibres de super-polyamides et produits ainsi obtenus) [Farbwerke Hoechst Vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1069396, 7.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 321 (франц.)]

Для получения белых и цветных резервов на изделиях из полиамидных или из смешанных с ними волокон их подвергают при крашении или печатании (или перед этими процессами) действию синтетич. дубильных в-в — продуктов конденсации оксидиарилсульфонов с ароматич. сульфокислотами и альдегидами, напр. CH_2O, или с солями сернистой к-ты и CH_2O. О. С.

23607 П. **Приспособление для пропитывания текстильных материалов в ваннах** (Perfectionnements au traitement de textiles par des bains) [Solvay et Cie.]. Франц. пат. 1037424, 16.09.53 [Chimie et Industrie, 1953, **70**, № 5, 937 (франц.)]

Патентуется приспособление для расправки ткани при введении ее в ванну с жидкостью, представляющее собой заправочное полотно в виде ткани или сетки из эластичной пластмассы, не взаимодействующей с обрабатывающей жидкостью (напр., из полихлорвинила). О. С.

23608 П. **Новые водные дисперсии, их получение и применение** (Nouvelles dispersions aqueuses, leur procédé de préparation et leur utilisation) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1053510, 3.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 10, 799 (франц.)]

Патентуется метод получения устойчивых водн. дисперсий сополимеров (трех и большего числа), предусматривающий эмульгирование в водн. среде в присутствии эмульгатора, напр. солей α-оксиоктодекановой сульфокислоты, следующих в-в: а) не менее одного эфира монокарбоновой к-ты, с одной этиленовой связью и метиленовой группой у углерода в α-положении (напр., изопропил-, изобутил- или 2-этилбутилакрилаты); б) не менее одного нитрила (напр., акрилонитрил); в) малое кол-во легкосополимеризующейся карбоновой

к-ты (напр., акриловая к-та); г) другие ненасыщ. соединения, способные полимеризоваться и сополимеризоваться, свободные от кислотных групп (напр., камфен). Полимеризацию проводят при 50—90°, в атмосфере азота, в присутствии катализатора, напр., персульфата аммония и (иногда) активатора, как напр. водорастворимого третичного алифатич. амина. Эти эмульсии применяют для пропитки тканей, кожи и для покрытий, а также как добавки (в кол-вах 0,001—0,1%) к порошкообразным мылам и моющим препаратам. Достигаемый эффект отбелки устойчив к действию света и гипохлоритов. Т. Ф.

23609 П. Способ получения эмульсий и суспензий из продуктов полимеризации и конденсации. Берг, Мадер (Verfahren zur Herstellung von Emulsionen und Dispersionen von Polymerisations- und Kondensationsprodukten. Berg Herbert, Mader Herbert) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 887411, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 14, 3116 (нем.)] Доп. к бельг. пат. 433566

Для получения эмульсий желаемой вязкости при применении в качестве эмульгаторов водорастворимых продуктов неполной конденсации поливиниловых спиртов устанавливают такое соотношение между степенью полимеризации или омыления и конц-ией эмульгатора, что для получения маловязких эмульсий берут эмульгатор с низкой степенью полимеризации и, предпочтительно, с высоким содержанием свободных ОН-групп, но в малой конц-ии, а для получения эмульсий повышенной вязкости применяют эмульгатор с относительно высокой степенью полимеризации, но с относительно низким содержанием свободных ОН-групп, или при высокой конц-ии. Так, в первом случае применяют поливиниловые спирты высокой вязкости с содержанием ОН-групп $\geqslant$80% и в конц-ии $<$3,5%; во втором случае эти показатели должны быть, соответственно: 70—80% и $>$ 3%. Эмульсии применяют для пропитки растительных, животных или искусств. волокон для получения имитирующих кожу изделий. О. С.

23610 П. Способ получения разноцветных узоров и эффектов на текстильных материалах (Procédé nouveau de mise en couleurs destiné à obtenir des effets de motifs et de coloris variés sur des matières textiles) [Imperial Chemical industries, Ltd]. Франц. пат. 1039138, 5.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 4, 307 (франц.)]

Для получения на текстильных изделиях или на бумаге многоцветных рисунков применяют ониевые красители, содержащие среди других групп соль изотиоурония, присоединенного непосредственно к метиленовой группе, связанной непосредственно с ароматич. ядром красителя. Ткань набивают печатной краской, содержащей ониевый краситель, органич. к-ту, напр. 80%-ную молочную к-ту, гидрофильное органич. в-во, напр. β,β'-диоксидиэтилсульфид, резорцин, глицерин, мочевину, этиленгликоль и различные добавки, напр. загустители. Затем проводят запаривание и при необходимости обработку в-вами, осаждающими ониевый краситель, напр. тиоцианатами или ароматич. сульфокислотами. О. С.

23611 П. Состав для аппретирования текстильных изделий. Кинл, Эймик (Textile-finishing compositions. Kienle Roy H., Amick Chester A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506933, 2.11.54

Патентуется состав для аппретирования текстильных изделий, представляющий собой однородную смесь 1 ч. алкилированного, напр. метилированного, метилолмеламина, полностью или частично растворимого в воде, и 0,05—1 ч. фторсиликата или фторбората меламина. О. С.

23612 П. Метод обработки текстильных материалов, содержащих шерсть. Кинл, Эймик (Method of treating wool-containing textile materials and products thereof. Kienle Roy H., Amick Chester A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506940, 2.11.54

Предлагается метод придания малоусадочности и молестойкости текстильным материалам, содержащим шерсть. Для обработки применяют смесь 1 ч. частично растворимого в воде алкированного метилолмеламина и 0,05—1 ч. фторсиликата или фторбората меламина при нанесении на материал 2—25% смеси от веса сухого волокна. Далее проводят сушку и термич. обработку при 120—200°. Е. Т.

23613 П. Способ получения продуктов конденсации (Procédé de préparation de produits de condensation) [Variapat A.-G.]. Франц. пат. 1041748, 26.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 5, 395 (франц.)]

Патентуется способ защиты шерсти, меха, перьев, шкур и различных волокнистых материалов от моли и других паразитов, предусматривающий обработку их ароматич. ацилированными аминосульфокислотами, растворимыми в воде, общей ф-лы Z — X — R, где X есть —NH—CO—, —NH—SO_2 или —NH—CO—NH; Z — остаток ароматич. сульфокислоты, замещ. галоидом или незамещ; R — алифатич., аралифатич. или ароматич. остаток. При этом, хотя бы один из радикалов Z и R должен содержать не менее 1 дифенилэфирной или дифенилсульфидной группы и не менее 1 ароматич. ядра, содержащего, по крайней мере, 1 трифторметильную группу. Эти соединения получают ацилированием соответствующих аминосульфокислот. О. С.

23614 П. Способ улучшения качества изделий из всех текстильных волокон. Зефф (Procédé pour l'amélioration du rendement et de la qualité de toutes fibres textiles. Zeff L.). Франц. пат. 1040176, 13.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 3, 209 (франц.)]

Патентуются составы для обработки текстильных материалов, придающие шерсти молеустойчивость, хлопку — противогнилостные свойства, гидратцеллюлозным волокнам — повышение мягкости, полиамидным волокнам — устойчивость к нагреванию. Эти составы получают нагреванием до т-ры плавления следующих в-в: а) природных смол, напр. канифоли, б) жирных к-т, в) минер. восков, г) парафина или нафталина. Затем к расплавленной массе прибавляют эмульгатор и р-р окиси металла или соли, напр. $Al_2(SO_4)_3$. Полученную массу обрабатывают H_2SO_4 или HCl и затем нейтрализуют. О. С.

23615 П. Усовершенствования в обработке текстильных материалов (Perfectionnements au traitement de textiles) [T. F. Firth and Sons, Ltd., Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1040150, 13.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 4, 301 (франц.)]

Для снятия жирных пятен и грязи с ковров, плюшевых и аналогичных тканей предлагается обрабатывать их в неаппретированном виде последовательно: а) летучим органич. р-рителем жиров, удаляющим жиры и загрязнения, причем кол-во остающегося в ткани р-рителя регулируется путем отсасывания его с изнанки ткани при пропуске газа; б) аппретирующим в-вом, растворимым в примененном р-рителе, в виде р-ра в нем с добавкой фунгицидов и инсектицидов при нанесении на лицевую поверхность. Затем для освобождения от р-рителя изделие пропускают изнаночной стороной по нагретой поверхности. Для проведения этой обработки сконструирована спец. установка. О. С.

23616 П. Обработка текстильных нитей. Пол (Treatment of textile threads. Paul Harry). Канад. пат. 505461, 31.08.54

Для снижения способности к электризации штапель-

ного волокна предлагается обработка водн. р-ром 0,5—2 вес. ч. соли триэтаноламина и двуосновной к-ты (адипиновой, пимелиновой, пробковой, себациновой) и 1 вес. ч. соли триэтаноламина и жирной к-ты, содержащей >10 атомов С. З. П.

23617 П. Способ ускорения конденсации полиорганосилоксанов (Verfahren zur Beschleunigung der Kondensation von Organopolysiloxanen) [Dr. Alexander Wacker Ges. für electrochemische Industrie G. m. b. H.]. Австр. пат. 174735, 25.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 5, 1154 (нем.)]

Для ускорения поликонденсации полиорганосилоксанов, содержащих группы ≡Si—H и алкильные или арильные радикалы (от CH_3 до $C_{18}H_{37}$ и C_6H_5), используются комплексные соединения Al с ацетоуксусным эфиром, малоновым эфиром или ацетилацетоном в кол-ве 0,001—1% от веса полимера. В качестве полиорганосилоксанов используются полиметилфенилсилоксаны, полиалкилсилоксаны и полиалкилалкоксисилоксаны. Напр., продукт, полученный при согидролизе смеси 2 молей CH_3SiHCl_2, 2 молей $CH_3C_6H_4SiHCl_2$ и 1 моля CH_3SiCl_3 растворяется в толуоле (конц-ия 30%), в р-р вводится 0,5% комплексного соединения Al с малоновым эфиром, полученной смесью обрабатывается хлопчатобумажная ткань, которая затем высушивается в течение 7 мин. при 90°. Ткань приобретает гидрофобные свойства, сохраняющиеся после повторных стирок. А. Ж.

23618 П. Способ придания водоупорности текстильным материалам (Procédé pour rendre hydrofuges des textiles, etc...) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1068657, 30.06.54 [Teintex, 1955, 20, № 3, 235 (франц.)

Для придания текстильным материалам водоупорности их обрабатывают сначала воском и (или) парафином и соединениями, содержащими высшие углеводородные остатки, способные образовывать при нагреве производные мочевины, содержащие высшие углеводородные остатки, напр. алифатич. изоцианатами, с содержанием >10 атомов С. Эти в-ва можно применять без добавок или в смеси с моно- или полиамидами и, предпочтительно, в форме продукта, получаемого при присоединении бисульфита или взаимодействии с CH_2O. Можно применять также амины в аналогичных формах. Затем ткань обрабатывают производными поливалентных металлов, напр., формиатом или ацетатом Al или Zr и оксинитратом или оксихлоридом Zr, предпочтительно в присутствии смешанного буфера, напр. смеси CH_3COOH и CH_3COONa. О. С.

23619 П. Способ придания ткани свойств самоприлипания на холоду (Procédé permettant de rendre les tissus auto-adhérents à froid, et produits en résultant) [M. Milloux et F. Cazaban, Papeteries de Serquigny]. Франц. пат. 1085361, 2.02.55 [Ind. Text., 1955, № 821, 303 (франц.)]

Для придания ткани свойств самоприлипания на холоду, в результате чего делается возможным повторно навивать ее спиральными витками в клубок и развивать без потери этих свойств, на поверхность ткани наносят (пульверизацией, намазыванием) поливинилацетат и избыток (~80—120% от веса смолы) бутилфталата или другого пластификатора, имеющего большое сродство к смоле, не дающего высыхать поверхности и не выделяющегося на ней. После испарения продуктов, поддерживающих смолу в жидком или взвешенном колл. состоянии, удобном для ее пластификации и применения, получают ткань (газовую, сетчатую и т. п.), обладающую указанными свойствами и пригодную, напр., для использования в качестве пластырной. О. С.

23620 П. Изготовление воротничков из целлюлозных волокон. Вуд (Curving cellulose collar blanks by differential shrinking with chemical shrinking agents. Wood Ernest Alfred [Hogg and Mitchell, Ltd]. Пат. США 2647036, 28.07.53

Для придания воротничкам из целлюлозных волокон криволинейной формы их подвергают в две стадии обработке хим. в-вами, вызывающими усадку. Сперва подвергается заданной усадке нижняя часть поверхности воротничка, затем обрабатывается вторая часть воротничка и усаживается до другого (меньшего) предела, после чего удаляют в-во, вызывавшее усадку. А. П.

23621 П. Нанесение на ткани гигроскопических веществ в процессе придания им огнестойкости и термоизолирующих свойств, а также кондиционирования. Мадлин, Патюс-Лабур (Enduction hygroscopique des tissus en vue de l'ignifugation l'isolation thermique et le conditionnement hygroscopique. Madeline, née Madeline R. G., M-me, Pathus-Labour J. F.). Франц. пат. 1071807, 6.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 315 (франц.)]

Для придания огнестойкости текстильные материалы пропитывают 0,5—5%-ным водн. р-ром производного альгиновой к-ты, напр. альгината Na, с добавкой невоспламеняемых соединений (силикатных, силикоалюминиевых, алюминиевых или магниевых, напр. силиката Mg, магнезии или глинозема, предпочтительно в конц-ии 0,25—3%). Затем альгиновую к-ту переводят в нерастворимое состояние действием газообразных или разб. к-т или солей щел.-зем. металлов, напр. $CaCl_2$, способствующего наряду с другими гигроскопич. в-вами, напр. глицерином, также приданию обработанным волокнам определенной влажности. О. С.

23622 П. Способ получения на волокнистых материалах, содержащих целлюлозу, эффектов, устойчивых к действию воды, кислоты и щелочи. Егер (Verfahren zur Erzeugung wasch-, koch-, säure- und alkalibeständiger Veredlungseffekte auf cellulosehaltigem Fasergut. Jaeger Friedrich Carl). Пат. ФРГ 916404, 9.09.54 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 1, 106 (нем.)]

На волокнистом материале (в его капиллярных пространствах) осаждают многократными последовательными обработками аммиаком, солью меди и р-ром щелочи гидроокись или карбонат меди, которые переводят затем действием газообразного аммиака (или действующего аналогично газа или тумана) в соединения, способные растворять целлюлозу. Растворяющее действие соединения регулируют, прекращая его сушкой или коагуляцией в осадительной ванне. Обработка изделий в виде ткани и лент может проводиться под натяжением. Можно также склеивать и спрессовывать волокнистый материал и получать изделия типа многослойных тканей, сеток, войлока и др. П. Ч.

23623 П. Способ нанесения на пряжу или ткани несмываемого аппрета (Procédé pour l'obtention d'un apprêt permanent des fils et tissus) [Ets. Agache, Soc. An. de Pérenchies]. Франц. пат. 1032842, 6.07.53 [Teintex, 1953, 18, № 12, 805, 807 (франц.)]

Патентуется способ нанесения на пряжу или ткань устойчивого к стирке и механич. воздействиям аппрета на основе Al, в целях повышения сопротивления износу, состоящий в том, что ткань (или нити пряжи) сначала обрызгивают с помощью пульверизаторов одним или несколькими металлорганич. соединениями, разлагаемыми водой, напр. этилалюминием, растворенными в р-рителе, смешивающемся с водой, напр. этаноле или метаноле. Затем ткань обрызгивают таким же путем водой, парами воды или другим соответствующим реактивом, после чего пропускают через ванну с теплой или холодной водой, или с в-вом, реагирующим с одним или несколькими нанесенными на ткань соединениями, и сушат при т-ре <100°. Сконструирована установка для обработки по этому способу. О. С.

23624 П. Способ повышения устойчивости текстильных изделий в носке (Procédé d'amélioration des textiles, notamment par accroissement de leur résistance à l'usure) [Ets. Agache Soc. An. de Pêrenchies]. Франц. пат. 1034310, 22.07.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 44, 169 (франц.)]
Для повышения устойчивости к стирке и механич. воздействиям пряжи, ткани или трикотажных изделий и продления сроков их службы проводят осаждение внутри и на поверхности волокон Al в высокодисперсной форме. Обработку изделий проводят однованным способом р-ром, содержащим соль Al и соединение, выделяющее аммиак, напр. гексаметилентетрамин (I). К р-ру можно добавить также мочевину, которая, взаимодействуя с CH_2O, освобождаемым I, образует смолу, конденсируемую при сушке изделия при ~100—120°. Примерный состав ванны: вода, $AlCl_3$, NH_4Cl, мочевина, гликоль, I. О. С.

См. также: 23893, 23903, 23911, 23915

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

23625. О некоторых взрывных свойствах панкластита. Манхеймер (Sur quelques propriétés explosives de la panclastite. Manheimer Y.), Mém. artill. franc., 1954, **28**, № 3, 505—516 (франц.)
Исследовалась чувствительность к удару и давление, создаваемое воздушной ударной волной при взрыве панкластита (II) (смеси тетранитрометана с жидкими органич. в-вами, напр., с толуолом или нитробензолом) в зависимости от его состава, а также соотношения между давлением и теоретически рассчитанными баллистич. параметрами детонации (т-рой, давлением, скоростью детонаций, скоростью распространения газообразных продуктов р-ции и др.). Показано, что II представляет собой взрывчатое в-во очень чувствительное к удару, значительно превосходящее чувствительность нитроглицерина. Максим. чувствительностью обладает состав, соответствующий стехиометрич. соотношению компонентов (13,5% толуола и 86,5% тетранитрометана). Максим. давление, создаваемое ударной волной, образующейся при детонации II соответствует составу с небольшим отрицательным кислородным балансом (15,5% толуола). Оно того же порядка, как и давление, создаваемое нитроглицерином, и значительно больше давления, вызываемого взрывом пентолита (40% тэна и 60% тротила) и тетранитропентаэритрита (тэна). Расчет параметров детонации показал, что максим. значение давления и скорости детонации соответствует II того же самого состава (15,5% толуола). М. Ф.

23626. Замечание к статье Манхеймера «О некоторых взрывных свойствах панкластита». Мюраур (Remarques sur la note de M. Manheimer intitulée: sur quelques propriétés balistiques de la panclastite. Muraour H.), Mém. artill. franç., 1954, **28**, № 3, 517—521 (франц.)
Высказывается несколько соображений, объясняющих различие в механич. действии, вызываемом взрывом нитроглицерина и смеси тетранитрометана с толуолом на копер, применяемый для испытания их чувствительности к удару, сопровождающемся заметной коррозией и приведшей автора к заключению о бо́льшей чувствительности панкластита по сравнению с нитроглицерином. Это явление Мюраур объясняет различием в механизме взрыва этих в-в. М. Ф.

23627. Циклонит. Честер (Cyclonite. Chester C. V.), Cornell Engr., 1955, **20**, № 8, 18—21, 50 (англ.)
Описано взрывчатое в-во, известное под названием гексоген (циклонит, RDX), способы его получения, физ.-хим. и взрывные свойства и области применения. М. Ф.

23628. Черный порох, пироксилин, динамит. Реймер (Schwarzpulver, Schießbaumwolle, Dynamit. Reimer K.), Wiss. und Fortschr., 1955, **5**, № 6, 162—164 (нем.)
Популярная статья о получении, свойствах и применении черного пороха, нитроглицерина, нитроцеллюлозы, динамита, безопасных и инициирующих взрывчатых в-в. М. Ф.

23629. Воспламенение ударными волнами взрывчатых газообразных смесей. Жильтер (L'inflammation des mélanges gazeux explosifs par ondes de choc. Giltaire M.), Explosifs, 1955, **8**, № 1, 9—16 (франц.)
Исследовалось воспламенение смесей H_2 с O_2, CH_4 с O_2 и рудничного газа с воздухом в трубке с диафрагмой. Установлено, что ударные волны при наличии определенных условий могут воспламенять стехиометрич. смесь H_2 с O_2. То же наблюдается и в случае метано-кислородных смесей, но воспламенение их происходит с большим затруднением. М. Ф.

23630 П. Предохранение текстильных патронов, применяемых для снаряжения азотсодержащими взрывчатыми веществами, от разрушения (Textile wrappings for explosives), [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 725800, 9.03.55 [J. Soc. Dyers and Colourists 1955, **71**, № 5, 271 (англ.)]
Разрушение и уменьшение крепости текстильных патронов, применяемых для снаряжения азотсодержащими взрывчатыми в-вами, может быть предотвращено добавлением к текстильному материалу нерастворимых в воде и не содержащих смолистых в-в органич. соединений, которые, реагируя с выделяющимися во время хранения окислами азота, образуют нитрозосоединения или нитрилы. Примером такого соединения может служить дифенилэтилендиамин. М. Ф.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

23631. Получение прокаинамида электролитическим восстановлением β-диэтиламиноэтиламида *n*-нитробензойной кислоты. Тадзика, Куранари (β-Diethylaminoethyl-*p*-nitrobenzamide の電解還元による Procanamide の製法○田鹿義雄，倉成雅夫），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1069—1071 (япон.; рез. англ.)
Из β-диэтиламида *n*-нитробензойной к-ты с выходом 70—80% прокаинамид был получен путем электролитич. восстановления на Pb- или Sn-катоде в среде 5%-ной HCl (к-ты) при плотности тока на катоде 2—6 *а/дм*² и оптимальной т-ре 70°. В качестве активатора восстановления при Pb-катоде к католиту добавляется 5 *г* $SnCl_2$ на 25 *г* амида. Конец восстановления четко определяется по 100%-ному выделению H_2 из закрытого катодного пространства. Выход по току 70—80%. Из католита прокаинамид выделяется в виде основания, которое затем переводится в хлоргидрат с т. пл. 165—168°. О. М.

23632. Опыты получения лейкоруброфена из гваякола и хлороформа. Гроновская (Próby otrzymywania leukorubrofenu z gwajakolu i chloroformu. Gronowska J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 5, 251—253 (польск.; рез русс., англ.)
С целью получения руброфена (3,3′,3″-триметокси-4′,4″-диоксифуксона), который применяется для лечения внелегочных форм туберкулеза, разработан

способ получения лейкоруброфена из гваякола и хлороформа. В круглодонную колбу (250 *мл*) загружают 31 *г* (0,25 моля) кристаллич. гваякола и после нагревания до 30° добавляют постепенно 6,5 *г* (0,056 моля) хлороформа; затем медленно прикапывают 50 *мл* 25%-ного р-ра KOH (0,25 моля) и кипятят 6 час. при 100—105° с обратным холодильником. Через сутки смесь нейтрализуют 10%-ным р-ром HCl, отгоняют с паром избыток гваякола, отделяют кристаллич. продукт с т. пл. 52—55°, перекристаллизацией которого из хлф. получают лейкоруброфен, содержащий кристаллизационный хлороформ, $C_{22}H_{22}O_6 \cdot CHCl_3$ с т. пл. ~112° (выход 8,4 *г* ~20%). После многократных перекристаллизаций т-ра плавления достигает 124°. Окисление лейкоруброфена в этилацетате в присутствии сухого HCl действием амилнитрита дает гидрохлорид руброфена (выход 7,2 *г*; по гваяколу 16,7%). С. В.

23633. Изучение реакции фурфурола с анилином и применение ее в оценке качества витаминных препаратов. Зворыкина В. В., Стольникова Н. М., Девятнин В. А., Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, 5, 200—204

Среди продуктов распада аскорбиновой к-ты (I) присутствует фурфурол (II), поэтому наличие II может служить критерием степени разложения I. Для колич. определения II исследована р-ция его с анилином. Навеску в-ва ~1—5 *мг* растворяют в воде в мерной колбе на 100 *мл* и доводят водой до метки. В кювету фотоколориметра вносят 6 капель свежеперегнанного анилина, 4 капли конц. HCl (уд. в. 1,19), 2 *мл* 96%-ного спирта и 10 *мл* испытуемого р-ра, перемешивают и оставляют на 10 мин. при рассеянном дневном освещении. Эталон — р-р 5 *мг* свежеперегнанного II. Светофильтр 490 *мμ*. С. Б.

23634. Техническое усовершенствование процессов лактонизации и энолизации диацетон-2-кето-*l*-гулоновой кислоты. Шнайдман Л. О., Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, **5**, 32—41

При энолизации и лактонизации гидрата диацетон-2-кето-*l*-гулоновой к-ты в $CHCl_3$ в присутствии C_2H_5OH, CH_3COCH_3 и HCl-газа с целью стабилизации выхода и обеспечения высокого качества аскорбиновой к-ты избрана среда $CHCl_3$, так как она дает наилучший выход (50,3%) и цветность 90,0 ед. Указанное превращение исходного гидрата протекает лучше при пофазном ведении процесса в малом объеме $CHCl_3$ (1,0—1,1 *л* на 1 *кг* гидрата). Нормальное протекание этерификации требует 0,22 *л* спирта на 1 *кг* гидрата и ступенчатого введения HCl-газа: 0,05 *кг* на 1 *кг* гидрата на 1-й стадии и 0,025 *кг* на 2-й стадии. В. В.

23635. О стойкости водных растворов *l*-сорбозы к нагреванию. Шнайдман Л. О. Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, № 5, 46—50

Изучено влияние pH на стойкость водн. р-ров *l*-сорбозы (I) при нагревании. Показано, что при нагревании р-ров I с различным значением pH в запаянных ампулах происходит разрушение I, характеризуемое изменением цветности, редуцирующих в-в и максим. поглощения при УФ-спектрофотометрии. Интенсивность процесса зависит от pH и от продолжительности нагревания при 100°. Высказано предположение, что процессы распада I протекают при pH от 8,0 до 3,0. При pH ниже 3,0 преобладает процесс конденсации или реверсии. При pH 7,2—8,5 образуются промежуточные продукты распада и к-ты (в том числе молочная), понижающие pH р-ров, дающие максим. поглощения в области 240—250 *мμ*. При pH 7,0 и ниже начинается процесс дегидратации I с образованием оксиметилфурфурола (II), который подвергается распаду с образованием муравьиной и левулиновой к-т. При pH ниже 3,0 начинается процесс реверсии II. С. Н.

23636. Усовершенствование метода получения амида никотиновой кислоты. Михайлов Г. С., Басова А. К., Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, 5, 26—27

Этерифицируют никотиновую к-ту (I) 96—97%-ным этанолом в присутствии конц. H_2SO_4 в течение 1,5—2 час. Кислый р-р нейтрализуют р-ром соды. Эфир I извлекают $CHCl_3$ или CCl_4. Амидирование производят растворением эфира I в 29—30%-ном NH_3 и насыщением газообразным NH_3. Через 3 суток вторично насыщают NH_3 и оставляют на 2—3 дня для кристаллизации. Перекристаллизовывают из спирта. Выход 40—50%. С. Б.

23637. Холестерин. IV. Лоуер (Cholesterol. IV. Lower Edgar S.), Drug and Cosm. Ind., 1954, **74**, № 3, 356—357, 432, 433, 434 (англ.)

Обзор по вопросам применения холестерина в фармацевтич. пром-сти и в других областях. Библ. 211 назв. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 27560. Л. М.

23638. Сердечные глюкозиды сирении узколистной. Максютина Н. П., Колесников Д. Г., Аптечное дело, 1954, **3**, № 5, 18—24

Из растения (травы) сирении узколистной *Syrenia angustifolia (Cruciferae)* получен суммарный глюкозидный препарат «корглисан» (аморфный желтоватый порошок) со строфантиноподобным действием, менее токсичный по сравнению с другими сердечными глюкозидами. В результате кислотного гидролиза корглисана получены его аглюконовая и сахарная части; при хроматографич. разделении 1-й изолированы 3 кристаллич. в-ва (т. пл. 185—186°, 198—200°, 174—175°), во 2-й части обнаружены два различных моносахарида, из которых один растворим в абс. ацетоне и дает р-цию Келлер — Килиани на 2-дезоксисахар, другой в ацетоне нерастворим и указанной р-ции не дает. И. Г.

23639. Лекарственные растения семейства губоцветных и их действующие начала. Ревердатто В. В., В кн.: Новые лекарств. растения Сибири, их лечебные препараты и применение, Томск, 1953, **4**, 21—24

Показано, что среди 40 указанных растений, есть представители, обладающие выраженным сердечно-сосудистым, гипотенсивным и седативным действием. В них найдены глюкозиды, алкалоиды, сапонины, дубильные в-ва и эфирные масла различного состава. Л. Г.

23640. Различия в количествах лекарственных веществ в отварах *Rhizoma Primulae* различной концентрации. Лукасевич, Климешова (Rozdiely v obsahu účinných látok v rôzne koncentrovaných odvaroch *Rhizoma Primulae* Lukasiewicz M., Klimešová E.), Farmacia, 1954, **23**, № 3, 54—58 (словац.)

Количество активных в-в в отварах (О) корневища примулы различной конц-ии, проверенное 3 способами, показало, что при меньшей пропорции корневища О получаются менее концентрированными, но более эффективными и что поэтому вторичное разбавление конц. О не рекомендуется. С терапевтич. точки зрения большие дозы слабых О нужно предпочесть меньшим дозам при большей конц-ии. З. Б.

23641. Приготовление некоторых галеновых препаратов методом вихревой экстракции. II. Приготовление настоек, приведенных в списке Фармакопеи PhBs I. Мелихар, Русек, Солих (Vířivá extrakce jako metoda přípravy některých galenik II. Příprava tinktur PhBs I. Melichar M., Rusek V., Solich J.), Českosl. farmac., 1954, **3**, № 10, 336—340, 341 (чеш.; рез. русс., англ.)

Методом вихревой экстракции в аппарате турмикс (циклон) были приготовлены препараты Tinct. bella-

donnae benzöes, calami, chamomillae, valerianae. Новый метод сокращает экстракцию до 10 мин., а весь процесс приготовления настоек (Н) до 24 часов. Эти Н удовлетворяют требованиям Фармакопеи PhBsI и соответствуют Н, полученным фармакопейным методом. (Часть I см. РЖХим, 1954, 31610). Л. М.

23642. **Содержание витамина Р в сушеных плодах шиповника при хранении в различной производственной таре. Николаев Р. П., Бабичева О. И.,** Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, 5, 126—127

При хранении в крафт-пакетах, корзинах, рогожных кулях, ящиках в течении 10 месяцев заметных изменений в содержании витамина Р не обнаружено. С. Б.

23643. **Ароматические воды и гидроляты. Лукас** (Águas aromáticas e hidrolatos. Lucas Virgilio), Rev. brasileira farmác., 1953, **34**, № 1, 11—24 (порт.)

Гидроляты, получаемые путем перегонки душистых или лекарственных растений с водой, вполне можно заменить ароматич. водами, получаемыми путем растворения соответствующих эссенций в воде; мнение же, будто в гидролятах содержатся какие-либо другие, кроме эссенций, специфически активные в-ва, необосновано. Фармакопеи различных стран сильно расходятся между собою в вопросах кол-ва эссенций (1—2 *мл*, 1—2 *г*) и способа приготовления р-ра (в кипяченой или дистилл. воде, с поглотителями или без них, с добавлением спирта или без него). Основываясь на опытах по растворимости эссенций в воде, автор предлагает брать на 1 *л* воды всегда 1 *мл* эссенции и 10 *г* талька, каолина или кизельгура; после взбалтывания (10 мин.), отстаивания, нового взбалтывания и фильтрования получается прозрачная, бесцветная, сильно ароматич. вода, не уступающая продуктам с бо́льшими кол-вами эссенции в рецептуре. Предложено исключить гидроляты (кроме лавровишневого и розового) из Фармакопеи, заменив их более дешевыми, удобными и столь же качеств. ароматич. водами. З. Б.

23644. **Исследование возможности применения пропиленгликоля в некоторых пероральных лекарственных формах. Мехта, Дроммонд** (A study of propylene glycol in some oral pharmaceuticals. Mehta Himatlal R., Drommond Fred G.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 2, 103—105, 122 (англ.)

В результате проведенных исследований показано, что пропиленгликоль (I) относительно нетоксичен, обладает стабилизирующими свойствами и может быть применен для приготовления некоторых жидких пероральных лекарственных форм; испытывались HCl-соли тиамина (II) и пиридоксина (III), никотиновая к-та (IV), пантотенат Ca (V), аспирин (VI), пирамидон, антипирин, хлоральгидрат (VII), люминал, мединал, фенолфталеин. Насыщ. р-ры этих медикаментов в I сохранялись в течение 60—75 дней при 25° и периодически анализировались. Содержание II и III определялось стандартным колориметрич. методом, IV — титрованием, а для V разработан особый способ. VI и VII показали себя вполне стабильными в I, витамины группы В — достаточно стабильными, но для окончательного решения о пригодности для них I указанный срок хранения р-ров оказался недостаточным. Остальные медикаменты не проявили никаких признаков порчи или несовместимости с I. Для исправления горького привкуса I испытаны (органолептически) различные добавки, наилучшими оказались смеси (~0,3 *мл* на 100 *мл* I) из анисового масла с метилсалицилатом или с одним из масел — мятным, сассафрасовым или апельсинным. И. Г.

23645. **О стабилизации растворов риванола по отношению к электролитам, в частности к хлористому натрию, и о простой реакции для отличия растворов риванола и трипафлавина. Прёйсс** (Zur Stabilisierung von Rivanollösungen gegen Elektrolyte, insbesondere Natriumchlorid und über eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Rivanol- und Trypaflavinlösungen. Preuß Fr. Rolf), Arch. Pharmazie, 1953, **286/58**, № 3, 129—139 (нем.)

Описана простая р-ция, применимая для отличия сильно разб. р-ров риванола и трипафлавина (0,1% и ниже). К 6 *мл* р-ра прибавляют 3—4 *мл* насыщ. при ~20° р-ра NH_4Cl и встряхивают. Р-р риванола при этом тотчас мутится или в нем появляется осадок, трипафлавин при этом не реагирует или обнаруживается лишь через несколько часов. Предложен также простой способ стабилизации р-ров риванола по отношению к действию электролитов, в частности NaCl. Для получения такого стабильного р-ра смешивают вместе р-ры риванола и трипафлавина соответствующей конц-ии, фильтруют смесь через твердый фильтр, 1 час нагревают в кипящей водяной бане и по охлаждении до 20° выдерживают 2 часа в термостате при 0—2°. Л. М.

23646. **Влияние освещения на растворы кристаллического рибофлавина. Кравчина Л. Н., Колтунова В. И.,** Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, 5, 73—77

Изучалось влияние разных источников освещения на устойчивость рибофлавина (I). Наиболее сильное разрушающее действие на I оказывают УФ-лучи и лучи электроламп в 750 *вт*, меньше — ИК-лучи. Длительное освещение УФ и рассеянным дневным светом приводит к нарушениям в строении молекулы I, что видно из изменения характера абсорбционных кривых. С. Б.

23647. **Применение методов Дель-Посо-Охеда при определении содержания витамина B_1 в фармацевтических препаратах. Аннеккини** (Aplicación de los métodos Del Pozo Ojeda a la valoración de la vitamina B_1 en formas farmacéuticas. Annecchini Ethel), Rev. Asoc. bioquim. argentina, 1954, **19**, № 95, 211—218 (исп.)

Подтверждена пригодность методик (с реактивом — солью Рейнеке) определения витамина B_1 в фармацевтич. препаратах. А. Л.

23648. **Предложения для Немецкой Фармакопеи. Сообщение III. Бём, Хорш** (Vorschläge zum Deutschen Arzneibuch. III. Mitteilung. Boehm Th., Horsch G.), Pharmazie, 1954, **9**, № 4, 307—310 (нем.)

Предложены для включения в Немецкую Фармакопею характеристики следующих лекарственных препаратов: хлорамфеникола (хлоромицетина), гидразида изоникотиновой к-ты, салициламида. Сообщение II см. РЖХим, 1953, 9682. Л. М.

23649. **Антигистамины в добавлении к Немецкой Фармакопее, 6-е издание. Бёрнген, Геблер, Хаушильд** (Antihistaminica im Nachtrag zum DAB 6. Börngen S., Gebler K., Hauschild F.), Pharmaz. Zentralhalle, 1953, **92**, № 3, 85—87 (нем.)

Приведены хим. ф-лы, названия, свойства и р-ции противогистаминных препаратов [диэтиламиноэтилфентиазинхлоргидрата (казантина), диметилбензилпиридилэтилендиаминхлоргидрата (пирибензамина), фенилбензиламинометилимидазолинхлоргидрата (антистина)] с целью включения их в дополнение к Немецкой Фармакопее, (6-е издание). Л. М.

23650. **Требования, предъявляемые Немецкой Фармакопеей, (6 издание) к чистоте лекарственных препаратов по сравнению с требованиями фармакопей Великобритании, Швейцарии, СССР и США. Рихтер** (Die Reinheitsforderungen des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe, im Vergleich zu denen der Arzneibücher Großbritanniens, der Schweiz, der UdSSR und

der USA. Richter J.), Pharmazie, 1954, 9, № 7, 566—574 (нем.)

23651. **Колориметрия и ее применение для анализа лекарственных веществ. Нинъо** (Колориметрията и приложението и за анализ на лекарствени вещества. Ниньо Н.), Фармация (София), 1954, № 3, 6—9 (болг.).

Дан обзор советских колориметрич. методов, применяемых в фармации. Приведены новые цветные р-ции, разработанные в Болгарии: на алкалоиды спорыньи (с помощью *n*-аминобензальдегида), на глюкозиды наперстянки (желто-оранжевое окрашивание с 1%-ным пикратом Na, вызываемое наличием лактонного кольца), на гидразид изоникотиновой к-ты (оранжевое окрашивание с 2,4-динитрохлорбензолом), на фентиазин (красное окрашивание с Br-водой) и на казантин (красное окрашивание с $(NH_4)_2S_2O_8$ или фиолетовое — с хлорамином). Библ. 5 назв. З. Б.

23652 П. **Способ получения производных салициловой кислоты. Хопф, Шпениг** (Verfahren zur Herstellung von Salicylsäurederivaten. Hopff Heinrich, Spänig Hermann) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 896047, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4213 (нем.)]

Производные салициловой к-ты, применяемые в качестве терапевтич. и консервирующих средств и промежуточных продуктов, получают р-цией аминосалициловой к-ты с в-вами, содержащими две эпоксидные группы. Из 2 молей *n*-аминосалициловокислого Na (I) и 1 моля двуокиси бутадиена (II) в воде при 40° получают 1,4-*бис*-(3'-окси-4'-карбоксифениламино)-бутандиол-2,3, т. пл. 160°. Из равномолярных кол-в I и II получают 3,4-диокси-1-(3'-окси-4'-карбоксифенил)-пирролидин, т. пл. 168—170°. Аналогично получают 1,4-*бис*-(3'-окси-4'-карбоксибензиламино)-бутандиол-2,3, т. пл. 215—223°. В. У.

23653 П. **Способ получения анилидов салициловой кислоты, обладающих бактерицидным действием** (Procédé pour l'obtention d'anilides de l'acide salicylique à effet bactéricide) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1066216, 3.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 965 (франц.)]

Конденсируют при достаточно высоких т-рах моно-, ди-, трихлор- или бромсалициловые к-ты (или их замещенные), предпочтительно в инертных р-рителях, напр. толуоле, с помощью $SOCl_2$, PCl_3 или $POCl_3$ с моно-, ди-, три-, тетра- или пентахлор- или броманилинами. О. С.

23654 П. **Способ получения 4-моноалкиламиносалициловых и 4-моноалкоксиалкиламиносалициловых кислот. Шмиц** (Verfahren zur Herstellung von 4-Monoalkylaminosalicylsäuren und 4-Monoalkyloxyalkylaminosalicylsäuren. Schmitz Heinrich) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 896350, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4213 (нем.)]

Реакцией *м*-(алкиламино- или алкоксиалкиламино)-фенола, у которого алкильная группа содержит не менее 2 атомов С, с CO_2 и (или) CO_2-отщепляющими соединениями (в особенности под давлением) при нормальной т-ре или при нагревании в присутствии воды или других р-рителей получают 4 моно- (алкиламино- или алкоксиалкиламино)-салициловые к-ты. Из *м*-(*н*-бутиламино)-фенола, KOH, воды, $KHCO_3$ и CO_2 в медном автоклаве при 120—130° и давл. 30 *ат* получают 4-(*н*-бутиламино)-салициловую к-ту, т. пл. 134°. Аналогично получают: 4-изопропиламиносалициловую к-ту, т. пл. 120°; 4-β-метоксиэтиламиносалициловую к-ту, т. пл. 143°. Полученные соединения применяют в качестве промежуточных продуктов для получения терапевтических средств. В. У.

23655 П. **Третично-аминоалкильные эфиры 4-амино-2-алкоксибензойной кислоты. Клинтон, Ласковский** (Tertiary-aminoalkyl 4-amino-2-alkoxybenzoates and their synthesis. Clinton Raymond O., Laskowski Stanley C.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2689248, 14.09.54

Патентуются эфиры (и их соли) общей ф-лы: *n*-NH_2-C_6H_3(OR'-*o*)COOXNRR', где NRR'— остаток низшего диалкиламина; 1-пиперидил; алкилированный (низшим алкилом) 1-пиперидил; 1-пирролидил; алкил (низший)-1-пирролидил или 4-морфолил; X — алкилен C_2— C_4 и R''— алкил C_2— C_6. М. К.

23656 П. **Способ получения дипропаргилового эфира 4,4'-диокси-α, β-диэтилстильбена** (Verfahren zur Herstellung des Dipropargyläthers des 4,4-Dioxy-α, β-diäthylstilbens) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 298684, 16.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2731 (нем.)]

Обработкой бромистым пропаргилом соли диоксидиэтилстильбена, напр. Na-соли, получают дипропаргиловый эфир 4,4'-диокси-α,β-диэтилстильбена, т. пл. 106—107°, являющийся гормональным препаратом с пролонгированным действием. В. У.

23657 П. **Четвертичные аммониевые соли три-(аминоалкокси) бензолов** (Quaternary ammonium salts of tri-(aminoalkoxy)-benzenes) [Soc. des. Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 703893, 10.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, ii 100 (англ.)]

Соединения получают взаимодействием в-в ф-лы $C_6H_3(\text{-O-}[CH_2]_n\text{-}NRR')_3$, где R и R'—алкил с $\leqslant 4$ C, или вместе с N образуют гетероциклич. кольцо; $n \geqslant 1$, напр. 1,2,3-$C_6H_3(\text{-O-}[CH_2]_2N(C_2H_5)_2)_3$ (I), с галоидным алкилом с $\leqslant 4$ C в безводн. р-рителе, предпочтительно при т-ре кипения. Напр. C_2H_5J (31,2) прибавляют в течение 1 часа к кипящей смеси I (21,2) и C_6H_6 (100 *мл*); через 7 час. р-ритель декантируют на холоду, а остаток перекристаллизовывают из 75 *мл* C_2H_5OH. Получают трииодэтилат 1,2,3 - три - (2' - диэтиламиноэтокси)-бензола (23 *г*), т. пл. 152—153° (или 250° после нагревания в течение некоторого времени). Более высокоплавкий продукт можно получить путем проведения операций в отсутствие воды. Синтезированные соединения обладают курареподобной активностью. Л. М.

23658 П. **Способ получения оксифенилалкиламинов, обладающих анальгетическим действием. Кюльц** (Verfahren zur Herstellung von analgetisch wirkenden Oxyphenylalkylaminen. Külz Fritz) [Tropon-Werke Dinklage und Co.]. Пат. ФРГ 870122, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9812 (нем.)]

Патентуется способ получения анальгетич. в-в общей ф-лы $(HO)_2C_6H_3R'N(R''')R''C_6H_5$ (R' и R'' — алкил или алкилен, R'''—H, алкил или алкилен) омылением соответствующих эфиров, а также введением фенилалкильной или фенилалкиленовой группы в первичные или вторичные монофенилалкил- и монофенилалкиленамины. Получены: иодгидрат α-метил-β-3,4-диоксифенилэтилметилбензиламина, иодгидрат α-метил-β-3,4-диоксифенилэтил-4'-изопропилбензиламина, иодгидрат 3,4 диоксибензилэтилфенилпропиламина, т. пл. 127°; бромгидрат 3,4-диоксибензил-α-метил-γ-фенилпропиламина, т. пл. 155°; 1,2-диоксибензил-α-метил-γ-фенилпропиламин; иодгидрат α-метил-β-3,4-диоксифенилэтил-β-фенилэтиламина, т. пл. 155°; иодгидрат α-метил-β-3,4-диоксифенилэтилэтил-γ-фенилпропиламина, т. пл. 158°; иодгидрат α-метил-β-3,4-диоксифенилэтил-α' метил-γ-фенилпропиламина, т. пл. 163—164°; бромгидрат α-метил-β-3,4 - диоксифенилэтил - α'-метил-γ'- 4'-оксифенилпропиламина (аморфный). М. К.

23659 П. **Способ получения N-аралкил-β-фенилизопропиламинов** (Verfahren zur Herstellung von N-Aralkyl-β-phenyl-isopropylaminen) [Tropon-Werke Din-

klage und Co.]. Пат. ФРГ 893341, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4213 (нем.)]

N-аралкил-β-фенилизопропиламины общей ф-лы $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NHCH(R)CH_2CH_2C_6H_5$ (R—H или алифатич. остаток) обладают фармакологич. свойствами. Нагреванием 1-фенил-2-бромпропана с γ-фенилпропиламином (**I**) при 100° получают (α-метил-β-фенилэтил)-(γ'-фенилпропил)-амин (**II**), хлоргидрат, т. пл. 211°; бромгидрат, т. пл. 225—226°. **II** получают также из *n*-толуолсульфокислого эфира 1-фенилпропанола-2 и **I** при 100° или из фенилацетона, **I** и H_2 в присутствии PtO_2, в CH_3OH, или из амида N-(α-метил-β-фенилэтил)-гидрокоричной к-ты, H_2 и Cu-хромита при 100° и давл. 200 *ат*, в спирте. Аналогично получают (α-метил-β-фенилэтил)-(α'-метил-γ'-фенилпропил)-амин, т. кип. 187°/12 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 159—160°. В. У.

23660 П. Способ получения тиосемикарбазонов. Бениш, Мицш, Шмидт (Verfahren zur Herstellung von Thiosemicarbazonen. Behnisch Robert, Mietzsch Fritz, Schmidt Hans) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 885705, 6.08.53; 889894, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4212 (нем.)]

Взаимодействием ароматич. оксосоединений, содержащих в ядре одну или несколько алкильных или циангрупп, с тиосемикарбазидом получают соответствующие тиосемикарбазоны, применяемые в качестве терапевтич. средств, в особенности при заболевании туберкулезом. Получены тиосемикарбазоны следующих соединений: 4-метилбензальдегида, т. пл. 175°; 3,4-диметилбензальдегида, т. пл. 205°; 2,4-диметилбензальдегида, т. пл. 214°; 4-*трет*-бутилбензальдегида, т. пл. 155°; 4-изопропилбензальдегида, т. пл. 147°; 3-цианбензальдегида, т. пл. 246° и 4-цианбензальдегида, т. пл. 217° (разл.). В. У.

23661 П. Производство замещенных тиоурацилов. Лейси (Manufacture of substituted thiouracils. Lacey R. N.) [British Industrial Solvents, Ltd]. Англ. пат. 699583, 11.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 411 (англ.)]

Замещенные тиоурацилы получают р-цией производных тиомочевины общей ф-лы RNHCSNHR' (R и R' — H атомы, алкилы, циклоалкилы, аралкилы или арилы, причем один из R или R'— H или алкил) с дикетеном в органич. р-рителе (CH_3COOH, диоксане, C_6H_6, $CHCl_3$, $CH_3COOC_2H_5$) при 40—200°, напр. при т-ре кипения. Так, 4-метилтиоурацил (20 ч.) получают быстрым введением 22,5 ч. 94%-ного дикетена при 110° в р-р 19 ч. $CS(NH_2)_2$ в 52,5 ч. CH_3COOH при перемешивании с последующим кипячением 15 мин. и охлаждением. Я. К.

23662 П. Способ получения 3,3'-*бис*-(4-оксикумарин)-сульфида. Клоза (Verfahren zur Herstellung von 3,3'-Bis-(4-oxycumarin)-sulfid. Klosa Josef) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8571, 18.11.54

Реакцией 4-оксикумарина (**I**) с $SOCl_2$ в присутствии Zn-пыли или Cu-порошка в качестве катализатора получают 3,3'-*бис*-(4-оксикумарин)-сульфид (**II**), применяемый в качестве фармацевтич. препарата (против тромбоза и т. п.) и для борьбы с грызунами. 3 *г* **I** смешивают с 1,8 *г* Zn-пыли и постепенно при 5° вносят в 30 *мл* $SOCl_2$, жидкость отфильтровывают или отделяют декантацией от избытка Zn, отгоняют в слабом вакууме $SOCl_2$ и обработкой остатка CH_3OH получают 2 *г* **II**, т. пл. 304—306° (из лед. CH_3COOH); ацетильное производное, т. пл. 226—228°. В. У.

23663 П. Способ получения производных 4-оксипиперидина. Чеше, Фокс, Юнкман (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des 4-Oxypiperidins. Tschesche Rudolf, Fox Hermann, Junkmann Karl) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 7003, 2.04.54

Способ получения пригодных для лечебных целей производных 4-оксипиперидина общей ф-лы: $R'NCR_2$—$CH_2CR''XCH_2CR_2$ (где R — H или алкил, R'— H, ацил, замещ. или незамещ. углеводородный остаток, R''— замещ. или незамещ. углеводородный остаток, в частности арил, X — гидроксил или этерифицированный гидроксил), отличается тем, что γ-пиперидоны, в частности алкилированные в α-положении, при действии металлоорганич. соединений переводят в третичные γ-алкоголи, которые затем этерифицируют, а H при N ацилируют или замещают на углеводородный остаток. К Mg-органич. соединению, полученному нагреванием в течение 2 час. 12,5 *г* Mg, 85 *г* C_6H_5Br и 500 *мл* абс. эфира, прибавляют по каплям р-р 77,5 *г* N-метил-2,2,6-триметилпиперидон-(4) в 250 *мл* абс. эфира и кипятят 1,5 часа. Получают 4-фенил-4-окси-2,2,6-триметил-N-метил-пиперидин (**I**), т. пл. 133—135°. 10 *г* **I** кипятят с 2 *г* K в сухом толуоле 44 часа в атмосфере H_2 и в р-р полученного K-производного вводят 10 *г* бензойного ангидрида или хлористого бензоила и нагревают в течение 1 часа при 100°. Выделяют бензойный эфир **I**, т. пл. 102°. Аналогично из 2,2,6-триметил-γ-пиперидина получают 4-фенил-4-окси-2,2,6-триметилпиперидин, хлоргидрат, т. пл. 248° (из сп.). *n*-Метоксибензойный эфир **I**, т. пл. 125°; эфир миндальной к-ты **I**, т. пл. 102—105°. К Mg-органич. соединению из 12 *г* Mg и 70 *г* бензилхлорида в 500 *мл* абс. эфира прибавляют 28,2 *г* 4-кето-2,2,6-триметилпиперидина в 200 *мл* эфира. Выделяют 4-бензил-4-окси-2,2,6-триметилпиперидин, т. пл. 94—96°, выход 16,9 *г*; 4-бензил-4-окси-2,2,6-триметил-N-метилпиперидин, т. пл. 72—75°. Из N-метил-γ-пиперидона получают 4-фенил-4-окси-N-метилпиперидин, т. кип. 158°/12 *мм*, т. пл. 114° (из эф.). Л. Ф.

23664 П. Производные пиридазона и способ их получения. Стек (Pyridazone compounds and preparation thereof. Steck E. A.) [Sterling Drug, Inc.]. Англ. пат. 696254, 26.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 456—457 (англ.)]

3-Кето-2,3-дигидропиридазины, замещенные в положении 6 моно- или дигалоидофенилом (R) и возможно в положении 4 и (или) 5 алкилом, получают конденсацией соединений CORCHR'CHR''COOH, где R' и R''— низкомолекулярный алкил, с гидразином в присутствии щелочи с последующей дегидрогенизацией образующегося тетрагидропиридазина бромом. Так, 325 *г* измельченного безводн. $AlCl_3$ быстро прибавляют к кипящей суспензии 120 *г* порошка $(CH_2CO)_2O$ в 450 *мл* технич. 95%-ного *o*-$C_6H_4Cl_2$ при энергичном перемешивании; когда т-ра снизится до 70°, смесь держат 1 час при 65°, и после охлаждения выливают на 2 *кг* льда, прибавляют конц. HCl-к-ту и отгоняют с паром избыток *o*-$C_6H_4Cl_2$. Водн. остаток охлаждают, отделяют осадок и очищают его переосаждением к-той из водн. р-ра $NaHCO_3$ (pH8), получают 170 *г* 2-(3',4'-дихлорбензоил)-этан-1-карбоновой к-ты (β-3,4-дихлорбензоил пропионовой к-ты), т. пл. 166—167°. 99 *г* этой к-ты растворяют в 400 *мл* 0,1 н. р-ра KOH и обрабатывают при 80° 52 *г* гидразинсульфата в 400 *мл* 0,1 н. р-ра KOH, нагретого до 80°. После кипячения в течение 2 час. и охлаждения выделяют 96,4 *г* 3-кето-6-(3',4'-дихлорфенил)-2,3,4,5-тетрагидропиридазина, т. пл. 172—173°. 339,5 *г* последнего в 2800 *г* CH_3COOH обрабатывают 1 час при 50° 225 *г* Br в 500 *мл* CH_3COOH, затем смесь перемешивают 45 мин. при 60—65°, охлаждают, суспендируют образовавшийся осадок в H_2O, подщелачивают NH_3 и получают 310 *г* 3-кето-6-(3',4'-дихлорфенил)-2,3-дигидропиридазина, т. пл. 258—259°. Описаны следующие соединения [(этан-1-карбоновая к-та) = (**I**)]: 2-(2',4'-дихлорбензоил)-**I**, т. пл. 77,5—

80°; 2-*n*-хлорбензоил-I, т. пл. 131°; 2-*n*-бромбензоил-I, т. пл. 148—149°; 2-*n*-иодбензоил-I, т. пл. 180,5—182°; 2-(3′,4′-дихлорбензоил)-пропан-1-карбоновая к-та, т. пл. 100—108°; 1-(3′,4′-дихлорбензоил)-пропан-2-карбоновая к-та, т. пл. 121—121,5°; а также; [(2,3,4,5-тетрагидропиридазин) = (II)]: 3-кето-6-(2′,4′-дихлорфенил)-II, т. пл. 172—173°; 3-кето-6-*n*-хлорфенил-II, т. пл. 178,5—179°; 3-кето-6-*n*-бромфенил-II, т. пл. 168—168,5°; 3-кето-6-*n*-иодфенил-II, т. пл. 199-199,5°; 3-кето-6-(3′,4′-дихлорфенил)-4-метил-II, т. пл. 167—168°; 3-кето-6-(3′,4′-дихлорфенил)-5-метил-II, т. пл. <150°; далее: [(2,3-дигидропиридазин) = (III)]: 3-кето-6-(2′,4′-дихлорфенил-III), т. пл. 216—216,5°; 3-кето-6-*n*-хлорфенил-III, т. пл. 271—271,5°; 3-кето-6-*n*-бромфенил-III, т. пл. 250—250,5°; 3-кето-6-*n*-иодфенил-III, т. пл. 174—175°; 3-кето-6-(3′,4′-дихлорфенил)-4-метил-III, т. пл. 251—252°; 3-кето-6-(3′,4′-дихлорфенил) 5-метил-III, т. пл. 260—261°. Эти соединения применяют как химиотерапевтич. средства, особенно в качестве амебоцидов. О. М.

23665 П. Метод получения 1-фенил-2,3-диметил-5-пиразолональдегида (Procédé de préparation de l'aldéhyde de 1-phényl-2,3-diméthyl-5-pyrazolone) [Luxema Société Anonyme]. Швейц. пат. 291673, 291677, 1.10.53 [Chimia, 1954, **8**, № 1, 23 (нем.)]

Для получения обладающего жаропонижающим действием 1-фенил-2,3-диметил-4-формилпиразолона-5 (I) (антипиринальдегида) обрабатывают Шиффово основание (II) иодметилата 1-фенил-3-метилпиразолональдегида р-ром K_2CO_3 и гидролизуют образующееся II. Кроме того, I может быть получен и непосредственно из вышеуказанного иодметилата II кипячением последнего с водн. р-ром KOH. К. М.

23666 П. Способ получения индолинов (Verfahren fur Herstellung neuer Indolinen) [Ciba A.-G.]. Австр. пат. 177774, 10.03.54 [Chem. Zbl., **1954**, **125**, № 41, 9342 (нем.)]

Патентуются карбамилоксииндолины общей ф-лы (I) (R — карбамилокси-остаток; R′— алкил), а также их соли и четвертичные NH_4-соединения; остаток R может быть также заменен алкилом, алкенилом, алкиленом, циклоалкилом, арилом или гетероциклич. остатком. Из этих в-в в особенности 1-алкил-6-(N-алкил)-, -N, N-диалкил- или -N,N-алкиленкарбамилоксииндолины, соответствующие ф-ле I, а также их соли и особенно их четвертичные производные (по положению 1) обладают фармакологич. действием аналогичным физостигмину и пригодны в качестве лечебных средств. Эти индолины получают превращением свободной оксигруппы 6-оксииндолинов непосредственно или ступенчато в карбамилоксигруппу, после чего полученные нечетвертичные соединения, при желании, превращают в соответствующие четвертичные основания или их соли. К 1,75 ч. 1-метил-6-оксииндолина прибавляют 0,1 ч. триэтиламина, а затем маленькими порциями, при охлаждении 4 ч. метилизоцианата, причем постепенно все растворяется; оставляют стоять 24 часа при 20°, выпадает 1-метил-6-(N-метилкарбамилокси)-индолин, т. пл. 98°. 1 ч. последнего с 5 ч. CH_3Br в 5 ч. C_6H_6 12—15 час. нагревают при 80° в запаянной трубке, получают бромистый 1,1-диметил-6-(N-метилкарбамилокси)-индолиний, т. пл. 158—170°. Из 1-метил-6-оксииндолина и хлористого диметилкарбамила получают 1-метил-6-(N,N-диметилкарбамилокси)-индолин, т. пл. 63—64°, из которого получают бромистый 1,1-диметил 6-(N,N-диметилкарбамилокси)-индолиний, т. пл. 158—164°. Описано также получение 1-метил-6-(N,N-дифенилкарбамилокси)-индолина, т. пл. 158—159°. В. У.

23667 П. Соли амино-7-галоидхинолинов (Salts of maino-7-haloquinolines) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 692460, 3.06.53 [J. Appl. Chem. 1954, 4, № 4, 458—459 (англ.)]

Имеющие амебоцидную активность соли 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты (I) и 7-галоидхинолинов (II), замещенных в положении 4 диалкиламиноалкиламино- или диалкиламиноалкилариламиногруппой, получают взаимодействием 2 молей I с 1 молем II. Напр., р-р, 70 *г* I и 16,5 *г* $NaHCO_3$ в 5 *л* H_2O прибавляют по каплям при 60° к р-ру 52 *г* дифосфата 7-хлор-4-диэтиламино-*изо*-пентиламинохинолина (III) в 7 *л* H_2O. Выделяющиеся при медленном охлаждении кристаллы отделяют, промывают H_2O и сушат в вакууме; т-ра плавления полученной кислой соли 105—106°. Вместо III могут быть использованы: [(аминохинолин-IV)]: 7-иод-3-метил-4-диэтиламино-*изо*-пентил-IV, 7-хлор-4-(4′-окси-3′-диэтиламиноэтилфенил)-IV, 7-хлор-3-метил-4-диэтиламино-*н*-пропил-IV. О. М.

23668 П. Антималярийные вещества (природные) и способ их получения. Аблонди (Anti-malarial substance and method of preparing same. Ablondi Frank B.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504951, 10.08.54

Способ выделения алкалоида, обладающего антималярийной активностью, состоит в последовательной экстракции растений семейства гидранговых одним из р-рителей ($CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$, CH_3OH, C_2H_5OH, этилацетатом) или их смесью и подкисленным HCl-к-той водн. CH_3OH. Далее, из водн. экстракта $CHCl_3$ или этилацетатом извлекают хлорофиллсодержащие примеси и выделяют дихлоргидрат органич. основания, обладающего антималярийными свойствами и имеющего т. пл. 223—225°. Содержание C, H, N и O отвечает хиназолоновой структуре алкалоида. М. К.

23669 П. Соединения Δ^6-дезоксиморфина и способы их получения. Пейн, Пфистер (Δ^6-Desoxymorphine compounds and processes of preparing the same. Payne George B., Pfister Karl III.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2694067, 9.11.54

Патентуются соединения Δ^6-дезоксиморфина, имеющие строение I, где R — низший радикал, R′— водород и соли этих соединений. Л. М.

23670 П. Новая стадия в получении аглюконов из глюкозидов (New process step in the manufacture of genins from glycosides) [Ciba, Ltd]. Инд. пат. 48846, 10.02.54

Густую массу, полученную при брожении неочищ. стероидных сапонинов, обрабатывают гидратом окиси щел.-зем. металла. Л. М.

23671 П. Способ получения продуктов превращения рутина. Мюллер, Хайцман (Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten des Rutins. Müller Carl Josef, Haizmann Rolf.) [Rhein-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 892290, 5.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 149 (нем.)]

Реакцией рутина с стрептомицином, дигидрострептомицином или их солями получают продукты, растворимые в воде и могущие найти применение для парентеральных вливаний. В. У.

23672 П. Стабилизация витамина А. Кашер (Stabilization of vitamin A. Kascher Henry M.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 503980, 29.06.54

Патентуются смеси для стабилизации витамина А, состоящие из лецитина с фенольным антиоксидантом (напр., токоферолом) и одной из аминокислот: пролина, глицина или антраниловой к-ты. А. И.

23673 П. Способ измельчения замороженных препаратов витамина А. Бавли, Кнут, Лейжер, Тимрек (Process of grinding frozen vitamin A material. Bavley Abraham, Knuth

Charles J., Lazier Wilbur A., Timreck Albert E.) [Chas, Pfizer and Co., Inc.]. Пат. США 2689202, 14.09.54

Диспергируют витамин А в р-ре водорастворимого желирующего коллоида, сушат студнеобразную дисперсию в формах для получения материала в виде листов, которые затем сушат, замораживают и измельчают в заморожен. состоянии в инертной атмосфере. Л. М.

23674 П. Метод получения промежуточного продукта в производстве витамина А. Робсон (Method of making a vitamin A intermediate. Robeson Charles D.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 500328, 2.03.54

Используемый в качестве промежуточного продукта при синтезе витамина А β-ионилиденацетальдегид получают взаимодействием р-ра β-ионилиденэтанола в Cl-содержащем органич. р-рителе с MnO_2, полученной р-цией $MnSO_4$ и $KMnO_4$. И. Ш.

23675 П. Способ получения фолевой кислоты. (Verfahren zur Herstellung von Folsäure) [Upjohn Co.]. Швейц. пат. 296177, 1.04.54; 296475, 296477, 17.04.54 [Chimia, 1954, 8, № 7, 184 (нем.)]

Конденсируют *n*-аминобензоилглутаминовый эфир ф-лы $XCOCH_2N(SO_2R)C_6H_4CONHCH(COOH)(CH_2CH_2COOH)$ (X — группы (алкил-O-$)_2$-CH-, CHO-, $OHCH_2$-, алкил-O-CH_2-, или арил-O-CH_2-; SO_2R — органич. сульфонильный остаток) с 2,4,5-триамино-6-оксипиримидином и гидролизуют. С. Б.

23676 П. Способ получения *o*-ацилированных производных адреналина и соответствующих солей. Шеллер, Ионас (Procédé pour la préparation de dérivés O-acylés de l'adrénaline et des sels correspondants. Schoeller W., Jonas J.) [L'Alimentation Equilibrée]. Франц. пат. 1067814, 18.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1220 (франц.)]

На N-ацильные производные, растворенные в соответствующем р-рителе, действуют к-тами, лучше минеральными, напр. ведут р-цию в CH_3OH, применяя HCl. О. С.

23677 П. Способ выделения дезоксихолевой кислоты из смесей желчных кислот (Verfahren zum Isolieren von Desoxycholsäure aus Gallensäuregemischen) [Drug Research Inc.]. Швейц. пат. 293427, 16.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2729 (нем.)]

Для выделения дезоксихолевой к-ты (I) из смесей желчных к-т (К), содержащих наряду с I по крайней мере еще холевую к-ту (II), обрабатывают К неорганич. или органич. основанием, лучше растворяющим II, чем I, в водн. р-ре и отделяют растворившуюся соль II от твердой I. К 0,9 *кг* К в 3,8 *л* воды прибавляют 118 *мл* морфолина, кипятят до растворения и по охлаждении отделяют I; из остатка подкислением выделяют II, плавящуюся после очистки при 198—199°. Вместо морфолина можно применять NH_4OH, 2-амино-2-метилпропиловый спирт, $NaHCO_3$ или Na-ацетат. В. У.

23678 П. Способ получения 3-ацилокси-*бис*-норхоленовых кислот. Бокмюль, Эрхарт, Рушиг, Аумюллер (Verfahren zur Darstellung von 3-Acyloxy-bis-norcholensäure. Bockmühl Max, Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Aumüller Walter) [Farbwerke Hoechst, A.-G., vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 882990, 13.07.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 42, 9582—9583 (нем.)]

Для получения 3-ацилокси-*бис*-норхоленовых к-т защищают двойную связь в ядре ацилфитостерина введением заместителя, впоследствии удаляемого, и подвергают озонированию с применением от 1,25 до преимущественно 10-кратного кол-ва O_3 против необходимого для насыщения двойных связей боковой стигмастериновой цепи. Озониды расщепляют с регенерацией двойной связи ядра. При обработке фитостеринацетата, содержащего 18% стигмастеринацетата, в хлф. Br_2 и O_3 и последующем восстановлении Zn+CH_3COOH получают 3-ацетокси-*бис*-норхоленовую к-ту, т. пл. 234—235°. В. У.

23679 П. Стероиды. Меррей, Питерсон (Steroids. Murray Herbert C., Peterson Durey H.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 498698, 498699, 22.12.53

Метод введения кислорода в соединения стероидного ряда осуществляется путем аэробного ферментативного процесса с помощью (пат. 498698) грибка группы *Penicillium*: *P. adametzi*, *P. brevi-compactum*, *P. citrinum*, *P. nigricans*, *P. oxalicum*, *P. raistricki* и (пат. 498699) *Neurospora sitophila*. В питательную среду вводят нестероидный углеродистый материал (углевод) и стероид, содержащий метиленовую группу в положении 11 и 22 атома С в углеродном скелете (прегнен-3,20-дион, прогестерон). Питательная среда содержит также (пат. 498699) усвояемый азот и фосфаты. Процесс ведут с перемешиванием и аэрацией и затем выделяют стероид, образовавшийся в результате ферментации. Л. М.

23680 П. Способ получения стероидных соединений (Process for the preparation of steroid compounds) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 706266, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii392 (англ.)]

Для получения $\Delta^{9,11}$-12-кетостероидных соединений $\Delta^{8,9}$-12 кетостероиды изомеризуют путем обработки минер. к-той или щелочью. Напр., 3α-ацетокси-$\Delta^{8,9}$-12-кетохоленовую к-ту действием 0,6 н. HCl CH_3OH при ~20° превращают в метиловый эфир 3α-окси-$\Delta^{9,11}$-12-кетохоленовой к-ты, т. пл. 115—118°, $[\alpha]^{22}_D + 104°$ (хлф.), который далее омыляют NaOH в CH_3OH в 3α-окси-$\Delta^{9,11}$-12-кетохоленовую к-ту, т. пл. 176—177°, $[\alpha]^{23}_D + 103°$ (хлф.) М. К.

33681 П. Образование двойной связи, смежной с кетогруппой, в органических веществах (стероидах). Кендалл, Маттокс (Introduction of a double bond adjacent a keto group in organic compounds. Kendall Edward C., Mattox Vernon R.) [Research Corp.]. Канад. пат. 507012, 2.11.54

Кетостероиды, имеющие атом брома при α-углеродном атоме к CO-группе и атом H у следующего соседнего атома С, подвергают, для образования двойной связи между атомами С, смежными с кетогруппой, р-ции (можно в лед. CH_3COOH) с производными гидразина, сопровождающейся одновременным отщеплением HBr. Таким образом, напр., из 3,11,20-трикето-4,12-дибром-21-ацетоксипрегнана получают 3,11,20-трикето-12-бром-21-ацетоксипрегнен. Е. Р.

23682 П. Способ получения замещенных в кольце насыщенных или ненасыщенных андростанол-17-онов-3 и их 17-производных (Verfahren zur Herstellung von ringsubstituierten gesättigten oder ungesätigten Androstanol-17-onen-(3) bzw deren 17-Derivaten) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 879098, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9815 (нем.)]

Способ отличается тем, что вторично-спиртовую группу (при C_3) насыщ. или ненасыщ. 17-замещенных (углеводородным остатком) андростандиолов-3,17 и их 17-эфиров окисляют до CO-группы (при этом целесообразно защищать двойные связи C—C). В том случае, когда исходным в-вом являются свободные диолы, полученные кетоспирты могут быть этерифицированы. Метил-17-андростандиол-3,17 при окислении CrO_3 в лед. CH_3COOH превращается в метил-17-андростанол-17-он-3, т. пл. ~190°; ацетат метил-17-андростанол-17-она-3, т. пл. 162°; метил-17-андростендиол-3,17 дает метил-17-андростенол-17-он-3, т. пл. ~162°; Δ^5-17-

этиландростендиол -3,17—Δ^5-17-этиландостенол-17-он-3, т. пл. 149°, $[\alpha_D^{20}]$ —35,3°, семикарбазон, т. пл. 210°. М. К.

23683 П. Производные 3,20-дикето-11,17-диокси-21-ацилоксипрегнана. Грейбер, Уэндлер (3,20-diketo-11,17-dihydroxy-21-acyl-oxy-pregnane compounds. Graber Robert P., Wendler Normann L.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2656369, 20.10.53

Патентуются вещества формулы (I)(R — H или низший ацил). Е. К.

23684 П. Аддукты 3-замещенных-9,11-оксидо-5,7-прегнандиенонов-20. Левин, Мак-Интош, Сперо (Adducts of 3-substituted-9,11-oxido-5,7-pregnadien-20-ones. Levin Robert H., McIntosh A. Vern, Jr, Spero George B.)[The Upjohn Co.]. Пат. США 2655499, 13.10.53

Патентуются аддукты из малеиновой к-ты, ее ангидрида или диэфира с 3-замещенными 9,11-оксидо-5,7-прегнадиенонами-20 ф-лы (I), где В — окси- или ацилоксигруппа, радикал которой состоит из остатка незамещ. органич. монокарбоновой к-ты, содержащей 1— 10 атомов С; А представляет вышеупомянутый диенофил, причем в случае эфира этерифицирующая группа должна иметь углеводородный радикал, содержащий 1—8 атомов С. А. Б.

23685 П. Производные циклопентанфенантрена и способ их получения. (Cyclopentanophenanthrene derivatives and methods of production thereof) [Syntex Soc. An.]. Англ. пат. 693991, 8.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10791 (англ.)]

При кипячении в течение 1—3 час. 2-бромоксоаллостероидов в низкомолекулярном кетоне с иодидом щел. металла образуются 2-иод-3-оксоаллостероиды (I). Кипячение 2,4-дибром-3-оксоаллостероидов в течение менее чем 3 часа дает 2-иод-4-бром-3-оксоаллостероиды (II), а более 3 час. — 2-иод-3-оксо-Δ^4-стероиды (III); I, II и III при кипячении с третичным амином, или при обработке $CrCl_2$ в ацетоне, цинком в CH_3COOH или спиртом, или скелетным Ni образуют 3-оксостероиды в случае I и 3-оксо-Δ^4-стероиды в случае II и III. Так, 4 г 2-бромандростан-3,17-диона при кипячении с 4,8 г KJ в 100 мл ацетона в течение 3 час. с последующим охлаждением и разбавлением водой, содержащей небольшое кол-во $Na_2S_2O_3$, образуют 2-иодандростан-3,17-дион (IV), т. пл. 140—144° (сп.-хлф.), $[\alpha]_D^{20}$ 78,7° (хлф.). Аналогично приготовлен 2-иодхолестан-3-он (V), т. пл. 133—136°, $[\alpha]_D^{20}$ 39,9° (хлф.). 0,8 г V кипятят 30 мин. с 5 мл коллидина, прибавляют эфир, извлекают амин разб. HCl, эфирный слой промывают р-ром соды, р-ром $Na_2S_2O_3$, сушат, отгоняют эфир и получают 70% холестан-3-она, т. пл. 127—129°, $[\alpha]_D^{20}$ 44,3° (хлф.). Аналогично деиодируют IV. 3 г гексагидробензоата 2,4-дибромандростан-17-ол-3-она в 100 мл уксусного эфира кипятят в течение 50 мин. с 3,6 NaJ, получают гексагидробензоат 4-бром-2-иод-андростан-17-ол-3-она, т. пл. 145—149° (из ацетона), $[\alpha]_D^{20}$ 13,9° (хлф.), который при кипячении 30 мин. с коллидином дает 50% гексагидробензоата тестостерона, т. пл. 125—127°. Аналогично 2 г 2,4-дибромаллопрегнан-17α-ол-3,20-диона с 2,4 г NaJ в 70 мл ацетона при кипячении в течение 16 час. в атмосфере N_2 дают 2-иод-17α-оксипрогестерон (VI), т. пл. 110—115° (разл.) (CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ 71,0° (хлф). Таким же образом получен 2-иод-4-андростен-3,17-дион (VII), т. пл. 126—129°, $[\alpha]_D^{20}$ 137,6° (хлф.), $\lambda_{макс}$ 242 мμ и гексагидробензоат-2-иодтестостерона, полиморфной формы, т. пл. 136 и 157°, $[\alpha]_D^{20}$ 81,8° (хлф.). Кипятят 0,5 г VII с 5 г Zn-пыли в 30 г спирта и 7 мл диоксана 7 час., фильтруют, р-ритель отгоняют, остаток после обработки гексаном дает 4-андростен-3,17-дион, т. пл. 167—169°, который также получен при кипячении VII с коллидином, диметиланилином или C_5H_5N. 1 г VI в 50 мл ацетона обрабатывают в атмосфере CO_2 р-ром $CrCl_2$, приготовленным из 20 г амальгамированной Zn-пыли, 7,6 г $CrCl_3$, 15 г H_2O и 20 мл конц. HCl, через 2 мин. р-р разбавляют водой, обрабатывают эфиром и отфильтровывают, получают 17α-оксипрогестерон, т. пл. 218—221° (при опускании капилляра при 205°), $[\alpha]_D^{20}$ 105° (ацетон), $\lambda_{макс}$ 240 мμ (lg ε 4,14). Был осуществлен следующий синтез без выделения промежуточных продуктов: 2 г аллопрегнан-17α, 21-диол-3,20-дион-21-ацетата в 400 мл CH_3COOH были обработаны 21,7 мл р-ра Br в CH_3COOH с содержанием ~76 мг Br/1 мл, прибавлено затем несколько капель 4 н. HBr в CH_3COOH, р-р оставлен на 4 часа, разбавлен избытком воды и извлечен эфиром, экстракт промыт до нейтр. р-ции, высушен. Остаток после отгонки эфира кипятился 6 час. с 100 мл ацетона, содержавшего 3,2 г NaJ, смесь была разбавлена водой и извлечена хлф., экстракт высушен, $CHCl_3$ отогнан, остаток обработан Zn-пылью. Хроматографированием на Al_2O_3 и вымыванием смесью C_6H_6-$CHCl_3$ получен 4-прегнен-17α,21-диол-3,20-дион-21-ацетат, т. пл. 236—238°, $[\alpha]_D^{20}$ 122° (ацетон). О. М.

23686 П. Способ получения соединений циклопентанполигидрофенантренового ряда с ароматическим кольцом (А). Инхоффен (Verfahren zur Herstellung von im Ring A aromatischen Verbindungen der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Inhoffen Hans-Herloff) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8502, 5.11.54

Соединения циклопентанополигидрофенантренового ряда (Ц), содержащие ароматич. кольцо А, получают отщеплением галоидоводорода от галоидированных в кольце А 3-стероидкетонов, содержащих по крайней мере один галоид у C_2, обработкой высокомолекулярными и (или) солеобразующими в-вами и одновременной или последующей термич. обработкой. В качестве галоидированных 3-стероидкетонов применяют 2-галоидстероидкетоны-3 или 2-галоидстероиддикетоны-3,17 (2-бром- или 2,4-дибромкетоны-3 или 2,4-дибромдикетоны-3,17 ряда холестана или андростана); в качестве дегалоидирующих средств — соли высших жирных к-т (напр., пальмитиновой (I), стеариновой, олеиновой или церотиновой к-т), а также нафталин-, фенантрен-, антрацен- и антрахинонкарбоновые к-ты, желчные, холанкарбоновые и ксантогеновые к-ты, толуолсульфокислоту (в особенности, в форме солей с щел., щел.-зем. и тяжелыми металлами), трифенилкарбинол, трифенилметил-K, -Na или -Li и другие высокомолекулярные реагирующие с галоидами соединения. Смесь 2 г 2-бромандростандиона-3,17 (II) и 2 г K-соли I кипятят 1 час с 10 мл толуола и 20 мл бутилового спирта, разбавляют водой и извлекают смесью эфира с петр. эфиром, экстракт промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и водой, и перегонкой выделяют 3 г пальмитиновокислого эфира 2-оксиандростандиона-3,17 (IIa). Нагревают 3 г IIa в токе CO_2 30 мин. при 330—340°, причем отщепляются CH_4 и I, кипятят 30 мин. с 5 г KOH в 50 мл спирта и оставляют стоять 48 час. при 20°, разбавляют водой и после подкисления H_2SO_4 извле-

кают смесью эфира с петр. эфиром; из экстракта промывкой р-ром Na_2CO_3 удаляют I, извлекают р-ром NaOH фенольные соединения, после подкисления щел. р-ра извлекают их эфиром и перегонкой выделяют 40 *мг* Ц, т. кип. 150—170°/0,0004 *мм*, обладающего при испытании по Allen — Doisy хорошей активностью при дозе 75 γ и пределом активности при дозе 50 γ. Аналогично из 2-бромхолестанона-3 и его енолацетата получают Ц, т. кип. 170—180°/0,0004 *мм*. Такой же операции можно подвергнуть 2,4-дибромандростандион-3,17 или диол-3,17 и 2,4-дибромхолестанон-3 или -ол-3. Аналогичные результаты дает обработка ксантогеновокислых эфиров, полученных из 2-бромхолестанона-3. В. У.

23687 П. Получение и применение циангидринов кетонов циклопентанполигидрофенантренового ряда. **Эрколи, Юстони** (Preparation and use of cyanohydrins of ketones of the cyclopentanopolyhydrophenanthrene series. Ercoli A., Justoni R.) [Vismara Soc. per Azioni F.]. Англ. пат. 712873, 4.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 431 (англ.)]

Циангидрины кетонов циклопентанполигидрофенантренового ряда получают р-цией одного или нескольких указанных кетонов с избытком циангидрина насыщ. C_{1-5}-алифатич. альдегида или кетона или C_{3-6}-циклоалифатич. кетона; эти циангидрины являются HCN-отдающими в-вами. Исходный кетон циклопентанполигидрофенантрена может быть регенерирован из циангидрина обработкой избытком простого CO-соединения. Некристаллизующийся продукт, полученный окислением дибромида ацетилхолестерола и последующим деацетилированием, при обработке циангидрином ацетона в спирте дает смесь циангидринов дегидроэпиандростерон- и прегнен-5-ол-3-β-она-20, превращающуюся при кипячении в ацетоне в дегидроэпиандростерон, т. пл. 146°. Аналогично получены: эпиандростеронциангидрин, т. пл. 175—180°, и дигидротестостеронциангидрин, т. пл. 195—205°; этиохоландион-3,17-дициангидрин, т. пл. ~92° (разл.), и андростандион-3,17-дициангидрин, т. пл. 158° (разл.); эстронциангидрин, $C_{19}H_{23}O_2N$, т. пл. 198—199° (разл.), постепенно превращающийся в присутствии следов NH_3 в разб. ацетоне в эстрон. В. У.

23688 П. Способ получения оксоациламинов циклопентанполигидрофенантренового ряда. **Шмидт-Томе** (Verfahren zur Herstellung von Oxoacylaminen der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Schmidt-Thomé Josef) [Farbwerke Hoechs A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 915938, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2258 (нем.)]

Способ состоит либо в ацилировании соответствующих насыщ. или ненасыщ. оксоаминов, либо в окислении соответствующих оксиациламинов. 3-оксо-17-амино-Δ^4-андростен (получаемый по герм. пат. 745665, Chem. Zbl., 1944, II, 1345) после нагревания (1 час) с $(CH_3CO)_2O$ дает 3-оксо-17-ацетиламино-Δ^4-андростен (I) [тонкие иглы с т. пл. 270° (из чистого сп.)] наряду с небольшим кол-вом диацетилпроизводного, т. пл. 212°. I получается также окислением 3-окси-17-ацетиламино-Δ^5-андростена CrO_3 в лед. CH_3COOH; оксим, т. пл. 273° (разл.). При гидрировании I H_2 в присутствии PtO образуется 3-окси-17-ацетиламиноандростан (призмы с т. пл. 262°), который с CrO_3 дает 3-оксо-17-ацетиламиноандростан (листочки с т. пл. 227°), с $(C_2H_5CO)_2O$ образуется 3-оксо-17-пропиониламино-Δ^4-андростен [листочки с т. пл. 218° (из водн. сп.)] наряду с небольшим кол-вом дипропионата, т. пл. 128—130°. Описано также получение: 3-окси-17-ацетиламино-Δ^5-андростена (неочищ. продукт, т. пл. 242°) из 3-окси-17-амино-Δ^5-андростена (получаемого по герм. пат. 871010, Chem. Zbl., 1953, 6938) 3-окси-17-пропиониламино-Δ^5-андростен, т. пл. 234°; 3-оксо-17-ацетиламиноэтиохолана [призмы с т. пл. 260° (из CH_3OH)] из 3β-окси-17-ацетиламиноэтиохолана. Соединения являются фармацевтич. препаратами и полупродуктами. Я. К.

23689 П. Способ получения 1-окси-4-метокси-7-кето-13-метил-5,6,7,9,10,13-гексагидрофенантрена. **Фримман** (Verfahren zur Herstellung von 1-oxy-4-methoxy-7-keto-13-methyl-5,6,7,9,10,13-hexahydrophenanthren. Freewan William) [Merck and Co., Inc.]. Пат. ФРГ 905486, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8633 (нем.)]

1-окси-4-метокси-7-кето-13-метил-5,6,7,9,10,13-гексагидрофенантрен ($C_6H_{18}O_3$, бледножелтые кристаллы, т. пл. 178—180°) получают р-цией диметилового эфира гидрохинона с ангидридом янтарной к-ты в нитробензоле в присутствии $AlCl_3$ при 10° или 35—60°, гидрированием полученной β-(2-окси-5-метоксибензоил)-пропионовой к-ты (с т. пл. 137—142° из 1 : 1 метанол — воды) H_2 при 240 *ат* и 160—180° в присутствии Cu-хромита и нагреванием полученной при гидрировании γ-(2-окси-5-метоксифенил)-масляной к-ты (т. кип. 170—178°/0,1 *мм*, призмы из петр. эфира, т. пл. 68—69°) с конц. H_2SO_4. Далее полученный 5-окси-8-метокситетралон-(1), $C_{11}H_{12}O_3$ (светложелтые пластинки, т. пл. 167—170°) с CH_3— MgJ образует 1-окси-4-метокси-5-метил-7,8-дигидронафталин, $C_{12}H_{14}O_2$ (т. пл. 80—84° из гексана, т. кип. 115—130°/<0,1 *мм*), который с OsO_4 и при гидролизе с Na_2SO_3 в спирте дает 1,5,6-триокси-4-метокси-5-метил-5,6,7,8-тетрагидронафталин, $C_{12}H_{16}O_4$ (т. пл. из хлф.-петр. эф. 147—148°); последний нагреванием с конц. H_2SO_4 в спирте превращают в 5-окси-8-метокси-1-метилтетралон-(2), $C_{12}H_{14}O_3$ (иглы из спирта — воды, т. пл. 139—140°), который р-цией с подметилатом диэтиламинобутанона-2 и этилатом K в спирте превращают в 1-окси-4-метокси-7-кето-13-метил-5,6,7,9,13-гексагидрофенантрен, являющийся промежуточным продуктом для синтеза стероидов, в частности, 11-дегидро-17-окси-кортикостерона (кортизона). Л. М.

23690 П. Эфиры кортизона. **Роджерс, Конбер** [Cortisone esters and process. Rogers Edward F., Conbere John P.) [Merck and Co. Inc.] Пат. США 2653955, 29.09.53

Патентуется трикарбаллилат кортизона и его соли щел. и щел.-зем. металлов. Ю. В.

23691 П. Способ получения эквилин-3-моносульфата или его солей (Fremgangsmåde til fremstilling af equilin-3-monosulfat eller dets salte) [Ayerst, McKenna and Harricon, Ltd]. Дат. пат. 77860, 26.07.54

Эквилин обрабатывают сульфатирующим реагентом в присутствии р-рителей, напр. хлорсульфоновой к-той в смеси пиридина с $CHCl_3$, и нейтрализуют полученный эквилин-3-моносульфат, напр. сп. р-ром NaOH. Пример. 0,16 *мл* хлорсульфоновой к-ты в $CHCl_3$ + 5 *мл* пиридина смешивают с 570 *мг* эквилина в 10 *мл* пиридина + 20 *мл* $CHCl_3$; через 24 часа смесь упаривают при 10—20 *мм* рт. ст., остаток промывают 50 *мл* эфира, растворяют в CH_3OH, нейтрализуют 1 н. NaOH в CH_3OH, центрифугируют и осаждают избытком эфира. Осадок эквилин-3-моносульфата Na (I) сушат в вакууме и очищают растворением в CH_3OH, обесцвечиванием углем и осаждением эфиром; белый гигроскопич. порошок, т. пл. 187—192°; $\alpha_D = +217°$ (вода); содержание эквилина по Марриан — Коберу 76%, теоретич. для $C_{18}H_{19}O_5SNa$ 72%. Активность I на овариэктомированных крысах вдвое большая, чем эквилина. Осаждением I в водн. р-ре хинидинсульфатом получают эквилин-3-моносульфат хинидина, $\alpha_D = +247°$(метанол), содержание эквилина 45%. Способом, аналогичным для I, получают эквилин-3-моносульфат K, белый водорастворимый порошок, $\alpha_D = +208°$

(вода); содержание эквилина по Марриан — Коберу 62%, теоретич. 60,5%. К. Г.

23692 П. Сложные эфиры 2-дихлорацетиламино-1-(*n*-нитрофенил)-1-хлор-3-оксипропана (Esters of 2-dichloracetamido- 1-p-nitrophenyl-1-chloro- 3-hydroxypropane) [Soc. des Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Австрал. пат. 156478, 27.05.54

Реакцией *трео*-эфира общей ф-лы n-$O_2NC_6H_4$-$CHOHCH\cdot(NHCOCHCl_2)CH_2OCOR$ с $SOCl_2$ в отсутствии воды получают *трео*-форму соединения общей ф-лы n-$O_2NC_6H_4CHClCH(NHCOCRCl_2)CH_2OCOR$, у которых R — замещ. или незамещ. алкил или арил или алкоксил. В. У.

23693 П. Способ получения рацемического *эритро*-1-(4'-нитрофенил)-2-(2''-карбоксибензоиламино)-пропандиола-1,3. Ж а к о б, Р о б е р (Verfahren zur Herstellung von racemischem erythro-1-(4'-nitrophenyl)-2-(2''-carboxybenzoyl - amino) - propandiol - (1,3). J a c o b R o b e r t M i c h e l, R o b e r t J a c q u e s G e o r g e s) [Parke, Davis and Co.]. Пат. ФРГ 870274, 12.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 609 (нем.)]

dl-Эритро-1- (4'-нитрофенил)- 2- (2''-карбоксибензоиламино)-пропандиол-1,3 (т. пл. 178—182°) получают р-цией 4-нитробензальдегида с α-фталимидоацетальдегидом в диоксане в присутствии триэтиламина, восстановлением полученного продукта конденсации (т. пл. 153—155°) Al-изопропилатом, Na- или K-боргидридом и омылением NaOH. Полученное в-во применяют в качестве промежуточного продукта для синтеза антибиотиков. В. У.

23694 П. Способ получения солей пенициллина и третичных аминов (Fremgangsmåde til fremstilling af tertiaere aminsalte af penicillin) [Løvens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted]. Дат. пат. 78578, 13.12.54

Пенициллин (I) вводят в р-цию с третичным амином в безводн. органич. р-рителе, напр., амилацетате, эфире или в их смесях с ацетоном. Пример., 198 *мл* амилацетатного р-ра, полученного экстракцией водн. р-ра неочищ. I с pH ∼2—2,4, тщательно сушат и осаждают из р-ра соответствующую соль I, добавлением 45 *мл* триэтиламина. Соль выпадает в виде масла или кристаллов. Преимущество предложенного способа состоит в хорошем выходе I и легкости превращения полученной аминосоли в другую соль, напр., K, добавлением K-соли к этанольному р-ру аминосоли I. К. Г.

23695 П. Замещенные пиперазиновые соли пенициллина. С т и л л е р (Substituted piperazine salts of penicillin. S t i l l e r E r i c T.) [American Home Products Corp.]. Канад. пат. 503796, 22.06.54

Патентуются труднорастворимые в воде соли пенициллина с замещ. пиперазинами и способ получения этих солей р-цией N,N'-диаралкилпиперазинов (в частности N,N'-дибензилпиперазина) с солью пенициллина для получения и отделения осадка соответствующих соединений. С. Б.

23696 П. Соли пенициллина с анионообменивающими смолами. М а к - Б е р н и (Penicillin salts of anion exchanger esins. M c B u r n e y C h a r l e s H.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2689227, 14.09.54

Патентуется соль пенициллина с анионообменивающей смолой, представляющей сополимер стирола и дивинилбензола (99,5—98 ч.: 0,5—2 ч. по весу, соответственно). Полимер имеет четвертичные аммониевые группы, связанные с ароматич. ядром через CH_2-группу, и в качестве заместителей у N — не менее одной из групп: CH_3, C_2H_5, $—CH_2CH_2O$, $C_6H_5CH_2$, а в качестве анионов — остатки пенициллина. И. Г.

23697 П. Удаление нерастворимых частей ферментативной жидкости при получении стрептомицина. С и р а ц у т и и др. (Removal of insoluble substances from fermented streptomycin solution. S h i r a t s u c h i S h i r o, e t a l.) [Scientific Research Institute, Ltd.] Япон. пат. 5196, 9.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11011 (англ.)]

Культуральную жидкость с pH 3—7 нагревают до 50—100° и затем фильтруют, поддерживая т-ру >50°. О. М.

23698 П. Окситетрациклин (Oxitetracycline) [Chas. Pfizer and Co. Inc.]. Австрал. пат. 157938, 12.08.54

Патентуется способ произ-ва антибиотика окситетрациклина методом глубинной ферментации из культуры *Streptomyces rimosus* в водн. культуральной жидкости, содержащей углеводы в качестве питательного материала. Ферментация проводится в аэробных условиях до достижения определенной активности. С. Б.

23699 П. Очистка хлортетрациклина (Purification of chlortetracycline) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 704079, 17.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii103 (англ.)]

Извлекают хлортетрациклин (ауреомицин) (I) из водн. р-ров при т-ре ⩾55° бутанолом в присутствии водорастворимых солей, напр. NaCl (для повышения коэфф. распределения), затем, бутаноловый слой отгоняют при т-ре не выше 50° и пониженном давлении и выделяют I. Так, устанавливают культуральную жидкость, содержащую I и р-римый Ca, при помощи 25%-ного р-ра NaOH на pH 8,5, отделенную плотную массу взбалтывают с разб. водн. к-той с pH 1,4, напр. H_2SO_4 (25% по объему к смеси), отфильтровывают, извлекают один раз при pH 1,5, объединенные р-ры обрабатывают 17% по весу NaCl и затем извлекают бутанолом (40% по объему). Экстракт выпаривают при 50° и пониженном давлении до 20% по объему, устанавливают прибавлением HCl pH до 1 и охлаждают; получается с хорошим выходом хлоргидрат I. О. М.

23700 П. Кислотный гидролиз неомицина. Л и ч (Acid hydrolysis of neomycin. L e a c h B y r o n E.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2679532, 25.05.54

Неомицин гидролизуют нагреванием с 6н. H_2SO_4, избыток к-ты нейтрализуют и SO''_4 удаляют обработкой $Ba(OH)_2$. Продукт адсорбируют из полученного р-ра анионитами, переводя в Na-соль, элюируют водн. р-ром минер. к-ты, хроматографируют на активированном угле с водой в качестве проявляющего агента и перекристаллизовывают из метанола, подщелачивая аммиаком. В результате получают аминоалкоголь $\alpha_D^{25}+121,3°$, т. разл. 256—257°: N-бензоильное производное, т. пл. 238—330°, пентацетат, т. пл. 261°. С. Б.

23701 П. Ацетопирротин и его получение. Т а н н е р, Д е й в и с с о н, Ф и н л и, К е й н (Acetopyrrothine and preparation thereof. T a n n e r F r e d W., J r, D a v i s s o n J a c o b W., F i n l a y A l e x a n d e r C., K a n e J a s p e r H.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Пат. США 2689854, 21.09.54

Патентуется новый антибиотик — ацетопирротин (I), активный против бактерий и грибков. I имеет нейтр. характер, слабо растворим в воде; содержит приблизительно (в %): 42,09 C; 3,53 H; 12,28 N; 28,07 S и 14,03 O (по разности). Суспензия I в минер. масле показывает следующие характерные полосы в ИК-спектре (частоты выражены в *см*$^{-1}$): 3295, 3220, 3110, 1680, 1645, 1607, 1551, 1439, 1322, 1239, 1138, 1091, 1060, 1039, 975, 875, 825, 800, 740, 729. М. К.

23702 П. Антибиотики. К о м а ц у (Antibiotic substance. K o m a t s u E i t a r o) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 6648, 23.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12381—12382 (англ.)]

Культуральную среду *Penicillium paxille* var. *echi-*

nulatum подкисляют, извлекают р-рителем и концентрируют. Получают эстин (I) $C_{16}H_{14}O_8Cl_2$, т. пл. 223—225°, и нордин (II) $C_{18}H_{16}O_8Cl_2$, т. пл. 134—136°. I задерживает рост *Staphylococcus aureus* в разведении 1 : 700.000; II — не обладает антибиотич. действием. С. Б.

23703 П. Способ получения соли гепариновой кислоты (Procédé pour la préparation d'un sel de l'acide héparinique) [Hoffmann-La Roche, Ltd]. Франц. пат. 1024072, 27.03.53 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 480 (франц.)]

Вводят в р-цию гепариновую к-ту и эфедрин в присутствии р-рителя, напр. водн C_2H_5OH. Полученный р-р выпаривают. О. С.

23704 П. Способ получения препаратов, способствующих свертыванию крови. Виденбауэр, Рейхель (Verfahren zur Darstellung von blutgerinnungsfördernden Präparaten. Widenbauer Franz, Reichel Christian) [Behringwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 884854, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 149 (нем.)]

Препарат получают из крови, сыворотки или плазмы крови (напр., оксалатной плазмы или свиной крови) диализом в воде; для более полного выделения осадка подкисляют CO_2 или CH_3COOH, затем центрифугируют. Осадок растворяют в нейтр. р-ре соли, напр., в 5%-ном р-ре NaCl. Для выделения фибрина р-р обрабатывают щел.-зем. солями и тромбокиназой, полученной из мозга или легких, затем фибрин отделяют центрифугированием и из прозрачного фильтрата диализом выделяют образовавшиеся в-ва, выход которых увеличивают добавкой ацетона. И. Г.

23705 П. Кровоостанавливающие препараты и метод их получения (Hemostatic preparations and process for the manufacture thereof) [Farbwerke Hoechst vormals Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 708148, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, ii504 (англ.)]

Тромбин (I) обрабатывают в воде соединением акридина, имеющим заместитель основного характера в положении 9. В 1 *л* р-ра I, полученного из оксалатной плазмы крупного рогатого скота, содержащий 20 *г* сухого в-ва, вводят 0,4 *г* лактата 6,9-диамино-2-этоксиакридина (II) в 10 *мл* воды, нейтрализуют, центрифугируют и сушат (лиофильная сушка). Полученный препарат (20,4 *г*) представляет собой объемистый, сухой порошок, стабильный при ~20° неограниченное время, легко растворимый в воде; р-р 0,1 *г* полученного препарата в 5 *мл* воды имеет оптимальную терапевтич. (кровоостанавливающую) активность. Вместо II можно взять трихлоргидрат 2-этокси-9-[*n*-(3'-диэтиламино-2'-оксипропиламино)]-анилиноакридина или дихлоргидрат 3-нитро-9-(3'-диэтиламино-2'-оксипропиламино)-акридина. Приводятся примеры с применением хлоргидрата 9-этиламино-2-этоксиакридина, хлорметилата 9-амино-2-этоксиакридина, гликолята 9-(*n*-оксифенилэтиламино)- 2- этоксиакридина, хлоргидрата 9- (1'-фенил-2', 3'-диметилпиразолон-4'-ил) амино-2-этоксиакридина. И. Г.

23706 П. Способ получения печеночного экстракта, содержащего антианемические вещества печени. Гран (Procédé permettant l'obtention d'un extrait hépatique contenant les principes antianémiques du foie. Grand J.). Франц. пат. 1028861, 28.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5813 (нем.)]

Смешивают 1 *кг* тонкоизмельченной печени с 30 *г* панкреатина или свежей поджелудочной железы и выдерживают смесь 24 часа при 38°. Отжатую жидкость смешивают с 50% (от ее веса) активной земли (напр., природной отбельной земли или смеси глинозема, силиката Al и каолина с добавкой MgO или сульфатов щел. металлов или без них). Отфильтрованный и высушенный осадок измельчают и обрабатывают при 60° слабым спиртом. Фильтрат упаривают, остаток высушивают при низкой т-ре и промывают спиртом и эфиром. О. М.

23707 П. Стойкий инъекционный раствор кальцийглюконата. Инами (A stable calcium gluconate injection. Inami Keiji, et al.) [Sankyo Co.]. Япон. пат. 4500, 9.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9632 (англ.)]

515 *г* Са-глюконата и 530 *г* Са-глюкогептоната в 10 *л* воды фильтруют через уголь, наполняют ампулы и нагревают дважды в течение часа при 100°. А. И.

23708 П. Таблетки, покрытые цементом. Кэрролл, Спадаро (Cement coated tablets. Carroll Richard H., Spadaro Daniel J.) [Winthrop-Stearns Inc.]. Пат. США 2685553, 3.08.54

Патентуются таблетки лекарственных препаратов, отличающиеся высокой структурной крепостью, получаемые путем покрытия таблеток снаружи тонкими слоями материала типа гидравлич. цемента, отверждаемого водой. Л. М.

См. также: Синтетич. соед. 21542, 21548, 21553, 22428, 22438, 22455, 22467, 22473—22475, 22484, 22485; 8286Бх, 8289Бх, 8334Бх, 8361Бх. Природные в-ва 22542, 22548, 22552, 22563, 22573, 22589, 22784, 22793, 22794, 22797; 7376Бх, 7407Бх, 7473Бх, 7585Бх, 7650Бх, 7665Бх, 7666Бх, 8241Бх, 8387Бх.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

23709. О воздействии на поверхностное натяжение желатиновых растворов. Паульссен-фон-Бек (Zur Beeinflussung der Oberflächenspannung von Gelatinelösungen. Paulssen von Beck Heilfried), Bild und Ton, 1955, **8**, № 2, 44—45 (нем.)

Исследовалось изменение поверхностного натяжения σ р-ров желатины при введении различных поверхностноактивных в-в в зависимости от их конц-ии (*C*). Изучено влияние этилового спирта, альборита, сапонина, некаля и игепона Т. Опыты проводились с водой, 5 и 10%-ными р-рами желатины средней вязкости при 40°. Изменение σ измерялось сталагмометром Траубе путем подсчета числа капель, образующихся из определенного объема жидкости при постоянной т-ре (увеличение числа капель соответствует понижению σ). Результаты выражены графич. зависимостью числа капель от *C* поверхностноактивного в-ва. С увеличением *C* спирта σ уменьшается практически линейно, однако при обычно применимых на практике *C* (20—100 *мл/л*) влияние спирта на σ незначительно. Альборит и сапонин снижают σ в большей степени (от 70 до 85 капель для 5%-ного р-ра желатины), однако зависимость от *C* не линейна; начиная с *C*, равной 2 *г/л*, дальнейшее увеличение *C* дает незначительный эффект. В присутствии спирта действие этих в-в усиливается. Наилучшими поверхностноактивными в-вами являются некаль и игепон Т. Они понижают σ 5%-ного р-ра желатины с 70 до 120 капель. Для некаля такое действие достигается при *C*, равной 1 *г/л*, для игепона Т при *C*, равной 2,5 *г/л*. Дальнейшее увеличение *C* в-в почти не сказывается на σ р-ра желатины. Для правильной оценки поверхностноактивных в-в нужно определять зависимость σ от *C*. С. Б.

23710. Синтетические замедлители согревания фотографических эмульсий. VI. Фотографические свойства производных фенилтетразола. Муробуси, Итифудзи, Асикава (寫眞乳劑の人工抑制

剤に関する研究（第6報）．フェニルテトラゾール系化合物の寫眞乳剤に及ぼす影響．室伏濟，一藤春雄，芦川榮一），工業化學雜誌，Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 3, 232—234 (япон.)

Описано изменение светочувствительности и вуалирования с продолжительностью созревания (до 100 мин.) нейтр. и аммиачных эмульсий, к которым добавлялись следующие производные фенилтетразола (фенил-I) в конц-ии $5 \cdot 10^{-4}$ или $1 \cdot 10^{-5}M$: 1-фенил-5-меркапто-I, т. пл. 152°; 1-аллил-5-меркапто-I, т. пл. 67°; 1-фенил-5-сульфо-I, т. пл. 142°; 1-фенил-I, т. пл. 66°; 1-фенил-5-окси-I, т. пл. 189°; 5-фенил-I, т. пл. 215°; 5-(*n*-толил)-I, т. пл. 244°, и 5-(*m*-нитрофенил)-I, т. пл. 108° (с кристаллизац. H_2O). Эти в-ва действуют как замедлители в нейтр. и не действуют в аммиачных эмульсиях; замедляющее действие свойственно меркапто- и аминорадикалам. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 17392. Т. Т.

23711. Важнейшие фотографические процессы и их применение. Паули (Die wichtigsten fotografischen Verfahren und ihre Anwendung. Pauli Hans-Georg), Bild und Ton, 1955, **8**, № 5, 128—131 (нем.)

Рассмотрены некоторые области технич. применения фотографич. процессов. В общих чертах описаны фотомеханич. процессы, в частности, различные способы получения печатных форм и свойства бихромат-желатиновых светочувствительных слоев. Рассмотрены способы получения светокопий (слои с солями Fe^{3+} получение тонированных светокопий, диазотипные процессы) и строение соответствующих светочувствительных материалов. Приведен обзор способов получения «беззернистых» фотографич. изображений и даны сравнительные величины достигаемой разрешающей способности (*штрих/мм*): дагерротипия 200, коллодионные хлорсеребряные слои (эмульсии Гольдберга) 2000; липпмановские слои 800, бесслойная фотография по Бурмистрову 2000; бихромат-желатиновые слои по Гундлаху 2000; Агфа-микрат 520. С. Б.

23712. Химический контроль обрабатывающих фотографических растворов.— (Die chemische Kontrolle von Verarbeitungsbädern.—), Photo-Techn. und Wirtsch., 1955, **6**, № 1, II—III (нем.)

Описаны хим. методы контроля проявителей и фиксирующих р-ров в фотолабораториях, обрабатывающих преимущественно черно-белые фотоматериалы. Метод определения метола и гидрохинона основан на разделении переводом их в основания и избирательным экстрагированием органич. р-рителями с последующим определением потенциометрически, фотоколориметрически, обычным титрованием с индикаторами и др. При совместном их присутствии предлагается спектрофотометрич. определение измерением поглощения в УФ-области спектра при 270 *mμ* для метола и при 290 *mμ* для гидрохинона. Анализ других проявляющих в-в, как *n*-аминофенол, амидол, глицин, проводится по описанному ходу анализа. *n*-Фенилендиамин и его производные после экстракции эфиром определяются титрованием. Отмечена важность определения в цветных проявителях сульфита, который определяется иодометрически. Измерение pH проводится потенциометрически и колориметрически при соблюдении определенных условий. Наиболее точным является метод определения pH со стеклянным и каломельным электродами. Контроль фиксирующих р-ров ограничивается определением содержания тиосульфата и серебра и измерением pH р-ра. Тиосульфат определяется иодометрически. Указаны методы устранения влияния ионов сульфита и хрома. Серебро определяется химически по Фольгарду или фотоколориметрически аргентометром. Характер операций производственного контроля зависит от технологич. процесса— объема р-ров, скорости обработки материала, типа оборудования и др. Л. К.

23713. Скорости тока воды при промывке кинопленки с погружением. Голдуассер (Water flow rates in immersion-washing of motion-picture film. Goldwasser Samuel R.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1955, **64**, № 5, 248—253 (англ.)

Описан метод вычисления скорости поступления воды при промывании кинопленки с ее погружением для двух способов промывания в баках— каскадного и параллельного. Приведены ф-лы, выражающие зависимость между скоростью тока воды и максим. конц-ией примесей в каждом из баков промывочной системы, и ф-лы для определения скорости тока, при которой достигаются предельные конц-ии примесей. На основании найденных зависимостей вычисляются скорости тока воды, конц-ии примесей и соответствующее время для типичных промывочных систем. Теоретич. расчеты подтверждают бóльшую эффективность применения нескольких малых баков по сравнению с одним большим. Сравнение каскадного и параллельного способов показало большую эффективность первого способа. Наибольшая эффективность каскадной системы достигается при употреблении узкой длинной трубки. К. М.

23714. Фотолитографические заметки. Мертл (Photolitho notes. Mertle J. S.), Nat. Lithographer, 1955, **62**, № 1, 40—41 (англ.)

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с фотолитографией. Отмечена перспективность применения для изготовления основы фототехнич. пленок с очень малой усадкой материала «Кронар» (полиэтилентерефталата), разработанного фирмой Дюпон. Приведен состав светочувствительного слоя для изготовления литографских печатных форм и даны рекомендации по отдельным стадиям процесса. С. Б.

23715 П. Фотография. Стивенс (Photography. Stevens A. H.) [International Polaroid Corp.]. Англ. пат. 703231, 703312, 3.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 735 (англ.)]

1) В многослойном материале, описанном в англ. пат. 684592 и 684641, слой, содержащий растворимые соли металлов, состоит из ацетатов или нитратов Pb, Zn или Cd, а в качестве в-ва, понижающего pH обрабатывающего реагента, служит кислотный высокомолекулярный полимер, напр. карбоксиметилцеллюлоза или кислый фталат ацетилцеллюлозы. 2) Агрегацию Ag, осажденного из р-ра комплекса, регулируют проведением р-ции между $Ag_2S_2O_3$ и сульфидом, теллуридом или селенидом металла. А. Х.

23716 П. Ориентированные пленки с покрытием (Oriented coated films) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Австрал. пат. 161023, 24.02.55

Патентуется способ изготовления пленки с покрытием, пригодной в качестве основы для фотографич. материалов. Расплавленный высокополимеризованный сложный эфир (I) дикарбоновой к-ты и двухосновного спирта отливают в форме пленки, на одну из поверхностей которой наносят водн. р-р сополимера, содержащего не менее 35 вес. % винилиденхлорида. Полученную пленку с покрытием высушивают и ориентируют путем растягивания при повышенной т-ре. I имеет т. пл. 150—300° и способен формоваться в виде нитей, которые после охлаждения имеют видимую на рентгенограммах молекулярную ориентацию вдоль оси нити. С. Б.

23717 П. Фотографические материалы (Photographic elements) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Австрал. пат. 160781, 10.02.55

Патентуется фотографич. материал, включающий подложку, на которую нанесен слой из трехкомпонентного сополимера (I) и поверх него по крайней мере один водопроницаемый колл. слой, содержащий диспергированное светочувствительное галоидное серебро. I получают из мономеров 35—96% (по весу) винилиденхлорида, 3,5—40% ненасыщ. сложного эфира этиленового ряда (II) и 0,4—25% итаконовой к-ты. II является сложным алкильным эфиром акриловой или метакриловой к-ты с 1—18 атомами С в алкильной группе, акрилнитрилом, метакрилнитрилом или винилхлоридом. С. Б.

23718 П. Защитные слои для фотографических материалов. Эдуардс, Митум (Photographic materials. Edwards H. D., Mytum E.) [Elliott and Sons, Ltd]. Англ. пат. 692592, 10.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3055 (нем.)]

Патентуется нанесение на фотографич. слой (неэкспонированный или с изображением) водн. суспензии SiO_2 с зернами диаметром <1 μ. Особенно пригодны для этого продукты «Ситон» 2X и «Ситон» W20, содержащие соответственно 30 и 15% твердой SiO_2 с размерами зерен 0,025 и 0,14 μ. Наносимый слой не оказывает влияния на глянец поверхности фотографич. слоев. К. М.

23719 П. Изготовление кальки для фотографической репродукции (Making of tracings for reproduction by photographic printing) [N. V. Philips Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 712296, 21.07.54 [Photogr. Abstrs, 1955, **35**, № 1, 37 (англ.)]

Патентуется лак, пригодный для покрытия фотографич. репродукционной кальки. Лак получают растворением краски в безводн. р-рителе, к которому добавлено связующее в-во, напр., нитроцеллюлоза с т-рой размягчения выше 65°. Такая фотокалька не имеет усадки и не растягивается при нанесении водн. р-ров, поэтому на ней может быть получена точная репродукция. С. Б.

23720 П. Усовершенствованные фотолюминесцирующие пигменты. Кук, Брайен (Perfectionnements aux pigments photoluminescents. Cooke Theodore F., Brien Samuel J. O.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1074727, 7.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 391 (франц.)]

Патентуются новые фотолюминесцирующие пигменты, содержащие а) органич. флуоресцирующий краситель с полосой спектрального поглощения, расположенной рядом с полосой эмиссии люминесцирующего пигмента; б) термопластич. пульверизированный слой из полиакрилнитрила, полиамида, полистирена или полиэтилена. К. М.

23721 П. Светочувствительный фотографический материал с защитным слоем. Бауэр, Янг (Lichtempfindliches photographisches Material mit Schutzschicht. Bower Bowman M., Young William R.). Пат. ФРГ 904982, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10864 (нем.)]

В качестве в-в, образующих защитный слой, предложены продукты конденсации CH_2O и гидантоина (I), замещенного в положении 5. Конденсацию проводят по методу, описанному в пат. США 2155863 (Chem. Zbl., 1939, **11**, 745). Слой наносят из р-ра в низкомолекулярном спирте. Примеры пригодных производных I: 5-метил-I, 5,5-диметил-I, 5,5-дициклогексил-I, 5-метил-5-этил-I, 5-метил-5-этоксиэтил-I, 5-аллил-5-циклогексенил-I, 5-аллил-5-(1′-циклогексенил)-I и 5-амил-5-(1-*втор*-бутоксиэтил)-I. С. Б.

23722 П. Способ покрытия поверхностей водным раствором протеина или фотографической галоидосеребряной эмульсией. Джонс (Method of coating surfaces with an aqueous protein composition or photographic silver halide emulsion. Jones J. E.). Англ. пат. 721064, 29.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 202 (англ.)]

Патентуется применение водн. р-ра протеина, содержащего (по отношению к весу протеина) 0,5—5,0% формальдегида, акролеина или глиоксаля. После нанесения на поверхность слой твердеет при обработке его газообразным NH_3. Получается прозрачное твердое покрытие, причем охлаждения перед сушкой не требуется. К. М.

23723 П. Высокочувствительные галоидосеребряные эмульсии, суперсенсибилизированные солями палладия. Стоффер, Смит (High speed photographic silver halide emulsions supersensitized with palladium salts. Stauffer Robert E., Smith William F.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 507945, 7.12.54

Патентуется способ суперсенсибилизации галоидосеребряных эмульсий, очувствленных, по крайней мере, одним соединением золота в конц-ии 0,0003—0,015 мол. % по отношению к Ag и, в других случаях, кроме того, по крайней мере одним серусодержащим сенсибилизатором, напр. тиоцианатом щел. металла или аммония в конц-ии 0,1—2,5 мол. % по отношению к Ag. К эмульсии в качестве суперсенсибилизатора прибавляют, по крайней мере, одну палладиевую соль строения M_2PdX_6 и M_2PdX_4 (M — щел. металл или аммоний, X — Cl, Br или J) в конц-ии 0,015—0,2 мол. % по отношению к Ag, напр., к эмульсии, сенсибилизированной $KAuCl_4$ в конц-ии 0,001—0,01 мол.% от Ag, прибавляют суперсенсибилизатор K_2PdCl_6 в конц-ии 0,015—0,2 мол. % от Ag; или к эмульсии, сенсибилизированной хлорауратом щел. металла в конц-ии 0,001 —0,01 мол. % от Ag и тиоцианатом щел. металла или аммония в конц-ии 0,1—2,5 мол. % от Ag, прибавляют хлоропалладат щел. металла в конц-ии 0,03—0,15 мол. % от Ag. С. Б.

23724 П. Фотографические материалы для изготовления печатных растров (Photographic materials for use in the preparation of gauzetype printing screens) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 721071, 29.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 201 (англ.)]

Патентуется фотографич. материал для изготовления печатных растров. На гибкую прозрачную подложку наносят слой желатиновой галоидосеребряной эмульсии, а затем второй слой такой же эмульсии, содержащей диспергированный в ней недиффундирующий желтый краситель. После экспонирования и получения на этом фотоматериале рельефного изображения, его прижимают к печатному растру и высушивают. После удаления подложки изображение остается на растре. Описанный метод позволяет производить необходимые экспозиции при печати без слишком сильного задубливания желатины. С. Б.

23725 П. Способ сенсибилизации и суперсенсибилизации фотографических эмульсий (Process for sensitizing and supersensitizing photographic emulsions) [Gevaert Photo-Producten N. W.]. Англ. пат. 721203, 5.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 158 (англ.)]

В качестве оптических сенсибилизаторов патентуются ди- и тетраметинмероцианиновые красители общего строения XN(R)C = (CHCH)$_n$= CHC(OR′)= =CCON(R)C(S)Y (R — алкил, арил или аралкил; X — атомы, необходимые для замыкания 5- или 6-членного кольца; Y—0, S или Se; n=0 или 1) или производные из них родацианины. С. Б.

23726 П. Фотографические проявители. Кендалл, Аксфорд (Photographic developers. Kendall J. D.), Axford A. J.) [Ilford, Ldt]

Англ. пат. 708479, 5.05.54 [Photogr. Abstrs, 1955, 35, № 1, 8 (англ.)]

Патентуются конц. проявляющие р-ры, содержащие 1-фенил-3-пиразолидон, полиоксибензол, предпочтительно гидрохинон, K_2CO_3 в качестве щелочи, сульфит щел. металла или этаноламина в качестве стабилизирующего в-ва, и, при необходимости, небольшое кол-во противовуалирующего в-ва, напр. бензотриазола. К р-ру может быть добавлен органич. р-ритель, напр., этиленгликоль, для обеспечения сохраняемости при низкой т-ре. С. Б.

23727 П. Способ получения отпечатков синевато-черных тонов на галоидосеребряной эмульсии. Фрикке, Бирр (Verfahren zur Herstellung von Photos auf Halogensilberemulsionen in blauschwarzen Tönen. Fricke Hans, Birr Emil-Joachim) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 8588, 18.11.54

Для получения отпечатков в синевато-черных тонах предлагается проводить проявление изображения на галоидосеребряных эмульсионных слоях в присутствии диалкильных или диарильных производных 3-алкил-(арил)-2-тиогидантоина. Эти в-ва могут быть введены в фотоматериал, проявляющий р-р или в спец. р-р, применяемый до проявления. Они не вуалируют эмульсионного слоя при длительном проявлении. К 1 *л* проявителя прибавляют 0,075 *г* 3,5,5′-триметилтиогидантоина; к 1 *кг* эмульсии перед поливом добавляют водн. р-р, содержащий 40 *мг* 3,5,5′-триметилтиогидантоина. С. Б.

23728 П. Способ копирования негативных фотографических изображений с помощью переноса солей серебра в принимающий слой. Ланд, Роджерс (Method of copying negative photographic images by transfer of silver salt to a receiving layer. Land Edwin H., Rogers Howard G.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2705676, 5.04.55

Патентуется вариант одноступенного фотографич. процесса с переносом солей серебра. После получения позитивного изображения путем переноса на спец. принимающем слое и его удаления оставшееся в негативе металлич. серебро отбеливают и переводят в нерастворимые в воде соли, после чего снова контактируют с помощью проявляюще-фиксирующей пасты с новым принимающим слоем. Содержащиеся в пасте р-рители солей серебра переводят содержащееся в негативе отбеленное серебро в водорастворимые комплексные соединения, которые диффундируют в принимающий слой и восстанавливаются там, образуя негативное изображение. По окончании процесса полученный переносом негатив отделяют от негативного материала. Если принимающий слой расположен на прозрачной подложке, то полученный негатив может служить для оптической печати с него позитивных копий. Н. С.

23729 П. Ароматические нитрозосоединения в качестве окислителей серебра. Тулагин (Aromatic nitroso compounds as silver oxidizing agents. Tulagin Vsevolod) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2705201, 29.03.55

Для отбеливания серебряного фотографич. изображения предложено применять кислый водн. р-р, содержащий водорастворимое *n*-нитрозосоединение бензольного ряда (I) и бромид щел. металла. I имеет в параположении к нитрозогруппе третичную аминогруппу, в которой атом азота замещен алифатич. радикалами, содержащими не более 4 атомов С, или ароматич. радикалами бензольного ряда. С. Б.

23730 П. Фотографический процесс и вещества проявителя (Photographic process and agent) [International Polaroid Corp.]. Австрал. пат. 161477, 10.03.55

Патентуется состав обрабатывающего водн. р-ра (I) для получения отпечатков в процессе с переносом компонентов из галоидосеребряного слоя. I содержит проявляющее в-во, в-во для образования с галоидным серебром растворимых серебряных комплексов (II), твердые мельчайшие частички практически нерастворимого в-ва (III), образующего центры для ускорения восстановления проявляющим в-вом II, и в-во, повышающее вязкость р-ра до такой степени, при которой III находится в виде суспензии. С. Б.

23731 П. Обработка фотографической бумаги и пленки. Сейнсбери, Фаррен, Грант (Processing photographic paper and film. Sainsbury Leonard R., Farren Francis J., Grant Alan S.) [Grant Photo Products, Inc.]. Пат. США 2706157, 12.04.55

Патентуется ускоренный способ обработки фотографич. материала, состоящий из стадий: а) изготовление фотоматериала, эмульсионный слой которого содержит галоидное серебро и органич. ускоритель проявления; б) экспонирование материала для образования скрытого изображения; в) превращение скрытого изображения в видимое обработкой в течение нескольких секунд при 18°в щел. водн. р-ре (pH$\approx$12) гидроксиламина, гидразина или фенилгидразина; г) перевод непроявленного галоидного серебра эмульсионного слоя в инертную форму обработкой материала в течение нескольких секунд при 18° в стабилизирующем подкисленном водн. р-ре иодида, фторида или роданида щел. металла; д) высушивание стабилизированного материала. Органич. ускоритель проявления является десенсибилизирующим красителем из группы в-в, включающей анилы, феносафранин и пинакриптолы, зеленый и желтый. С. Б.

23732 П. Способ получения литографских печатных форм с помощью фотографического диазотипного процесса. Нейгебауэр, Бартенхейер, Ребеншток (Process for the preparation of lithographic printing plates produced by the photographic diazotype process. Neugebauer W., Barthenheier J., Rebenstock A.) [Kalle and Co., A.-G.]. Англ. пат. 708446, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 639 (англ.)]

Предложен способ изготовления литографской печатной формы, не изменяющейся при последующем действии света. Печатную форму получают на светочувствительном материале, имеющем подложку из гидролизованной с поверхности ацетилцеллюлозной пленки и светочувствительный слой, содержащий диазосоединение, приобретающее олеофильные свойства под действием света. Экспонированный материал обрабатывают водн. р-ром азокомпоненты, которая содержит по крайней мере одну гидрофильную группу и способна реагировать с неразложившимся диазосоединением с образованием азокрасителя. Этот краситель в присутствии воды не воспринимает жирной типографской краски. После описанной обработки на фотоматериал наносят жирную печатную краску. На ацетилцеллюлозную пленку, гидролизованную на глубину 5—7 μ, наносят водн. р-р, содержащий 3% двойной соли $ZnCl_2$ и продукта конденсации 1 моля 4-диазодифениламина с 1 молем CH_2O, после чего пленку высушивают. После экспонирования через негатив светочувствительный материал обрабатывают р-ром (pH 6,8) 1-*n*-сульфофенил-3-метилпиразолона-(5), Na_3PO_4 и триэтиленгликоля. Фиксированную пленку окрашивают на офсетной литографской машине. С. Б.

23733 П. Светочувствительный фотоматериал и процесс получения печатных форм. Шмидт (Light-sensitive photographic element and process of producing printing plates. Schmidt Maximi-

l i a n P a u l) [Azoplate Corp.]. Пат. США 2702243, 15.02.55

Патентуется светочувствительный материал для получения печатных форм. На подложку нанесен основной светочувствительный слой, содержащий нерастворимое в воде диазосоединение (I), и второй слой водорастворимого органич. коллоида со светочувствительным в-вом (II). I — эфиры ароматич. сульфокислоты, ароматич. сульфонамиды, эфиры или амиды ароматич. карбоновой к-ты и *o*-хинондиазидов бензольного или нафталинового ряда; II — продукты конденсации формальдегида и аминодиазосоединений или азидосоединений. С. Б.

23734 П. Светочувствительные диазотипные слои с солями магния. Б о т к и н, С ь ю л и к (Couches diazotypes sensibles a la lumiere, contenant des sels de magnesium. B o t k i n C a r e, S u l i c h J o h n, Jr.). (Франц. пат. 1074641, 7.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 391 (франц.)]

Светочувствительный слой диазотипных материалов, нанесенный на соответствующую подложку, напр. ткань, содержит стабильное диазосоединение, компоненту, $ZnCl_2$ и, по крайней мере, одну магниевую соль неорганич. к-ты, напр. $MgCl_2$ или $MgSO_4$, причем кол-во магниевой соли составляет 10—40 вес.% общего кол-ва солей, а кол-во всех солей в 15 раз более веса диазосоединения. К. М.

23735 П. Новые диамидопроизводные 1-аминофенил-3-аминопиразолонов-5, области их применения и способ получения. Г р е х э м (Nouveaux composes diamidiques des 1-aminophenol-3-amino-5-pyrazolones, leurs applications et procede pour leur preparation. G r a h a m B r u c e) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1077534, 9.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 488 (франц.)]

Патентуются соединения общей ф-лы XCONHDNN==C(NHCOZ) — CH_2CO, где D — замещ. или незамещ. бензольное ядро, а X и Z — одинаковые или различные алкилы или арилы бензольного ряда. Эти в-ва отличаются малой способностью к диффузии и служат полупродуктами для красителей; применяются в качестве компонент цветного проявления. Я. К.

23736 П. Цветное фотографическое изображение (Colour photographic images) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 722281, 19.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 195 (англ.)]

Для получения красителей при цветном проявлении проявителем с первичным ароматич. амином патентуются компоненты общего строения CONY — NH— — C=CZ(I), где Z —атомы для замыкания изоциклич., гетероциклич. или полициклич. кольца, Y — COR′, COOR′, SO_2R', CONHR′, CONHR′R″ или CSNHR′ (R′ и R″— замещ. или незамещ. углеводороды). I более устойчивы к окислению, чем индазолоновые компоненты, и не образуют желтых продуктов окисления при обработке отбеливающим р-ром. С. Б.

23737 П. 3-ациламино-5-(*м*-сульфобензоилокси)-пиразолоновые компоненты цветного проявления. С а л м и н е н (3-Acylamido-5-(*m*-sulfobenzoyloxy) pyrazole coupler compounds. S a l m i n e n I l m a r i F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2706685, 19.04.55

Патентуется введение в галоидосеребряную эмульсию в качестве компоненты цветного проявления в-в общего строения: (R)NN=C(NHCOR′CH = $COCOC_6H_4$--*м*-$SO_3H \cdot C_5H_5N$, где R — одноядерная арильная группа бензольного ряда; R′— одноядерная аралкильная, арилоксиалкильная или ариленовая группа бензольного ряда. С. Б.

23738 П. Фотографический проявитель (Photographisher Entwickler) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 889549, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2584 (нем.)]

Патентуются проявляющие в-ва (I), применимые в мелкозернистых и цветных проявителях. В качестве I предложены оксиалкильные производные *п*-фенилендиамина, напр., асимметричный диоксиэтил-*п*-фенилендиамин, метилоксиэтил-, этилоксиэтил-, бутилоксиэтил-*п*-фенилендиамин и соответствующие производные толуидина, а также β, γ-диоксипропил-*п*-фенилендиамин. С. Б.

23739 П. Способ получения цветных копий с применением панхроматических черно-белых позитивных материалов. Э й с ф е л ь д (Farbkopierverfahren unter Verwendung des üblichen panchromatischen Schwarz-Weiβ Positivmaterials. E i β f e l d W e r n e r). Пат. ФРГ 871110, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2584—2585 (нем.)]

Патентуется фотографич. материал и процесс получения цветных отпечатков. В качестве позитивного материала применяют панхроматич. бромосеребряную фотобумагу, на которой отпечатан многоцветный точечный растр. Для каждого частичного цвета используют краски, которые состоят из двух компонентов одинакового цветового тона, но различной степени прочности. В процессе копирования используется действие обоих компонентов как светофильтров. При последующей обработке в фотографич. р-рах менее прочный компонент обесцвечивается, так что точечный цветной растр становится достаточно прозрачным для рассматривания изображения в отраженном свете. С. Б.

См. также: 22065—22067

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

23740. Химия ванили. Б р о д р и к (The chemistry of vanilla. B r o d e r i c k J a m e s J.), Coffee and Tea Inds., 1955, **78**, № 2, 59—60 (англ.)

Кратко рассматривается образование аромата ванилина в стручке ванили при ферментации. Зеленые стручки ванили содержат гетерозиды, при гидролизе которых отщепляется ванилин. Гетерозид ваниллозид расщепляется эмульсином на ванилин и глюкозу. Другие гетерозиды при расщеплении тоже дают различные душистые в-ва. Ф. Г.

23741. О натуральном и искусственном перце. Вопросы строения, синтез, связь строения со вкусом перца. Д е в е й н (Über natürliche und künstliche Pfefferstoffe. Konstitutionsfragen — Synthesen — Beziehungen zum Pfeffergeschmack. D e w e i n H.), Seifen-öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 17, 489—490 (нем., рез. англ., франц., исп.); № 18, 511—512 (нем.)

Описан метод выделения натурального перечного масла и синтез его синтетич. заменителя, а также выделение пиперина, хавицина и капсаицина, в-в, обусловливающих вкус перца. Обсуждается вопрос о пространственном расположении у двойных связей в пипериновой, изопипериновой, хавициновой и изохавициновой к-тах. Сила вкусового начала в синтетич. продуктах, представляющих собой жирноароматич. амиды, мало зависит от длины углеродной цепи ненасыщ. к-ты, а зависит от наличия свободной оксигруппы или в основном ядре или в кислотном остатке. Н. С.

23742. Технология получения кориандрового масла. А д а м а н и с, К а ч м а р е к (Technologia olejku

kolendrowego. Adamanis F., Kaczmarek T.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 1, 12—16 (польск.; рез. русс., англ.)

Описана технология получения кориандрового масла из выведенного Польским ин-том растительного лекарственного сырья «кориандра Плевиского», содержащего ~1% кориандрового масла (при благоприятных условиях до 1,4%). Полученное отгонкой с паром и подвергнутое ректификации с паром (выход из неочищ. масла 93%) оно имеет n_D^{20} 1,4639, d^{20} 0,867, $\alpha_D + 10{,}38°$ и характеризуется высоким содержанием *d*-линалоола (~67%). Л. П.

23743. О фракционированной отгонке кориандрового масла из плодов кориандра. Поляков А. Ф., Ченикова А. И., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 95—99

Исследованы периодич. процесс отгонки и изменение некоторых качеств. показателей кориандрового масла (М) при делении его на фракции. Выявлена связь между хим. составом отдельных фракций М и способностью их подвергаться дальнейшей переработке с условием максим. использования основного компонента — линалоола (I). При отгонке М из плодов кориандра на заводском аппарате периодич. действия отгон делили на 19 равных по объему (20 *л*) фракций. В каждой фракции измерялось соотношение М и дистиллата. Средний образец М был получен на другом аппарате по обычному режиму. Результаты опыта показали, что расход пара на отгонку последних 7 фракций М увеличивается с 26,5 *кг* до 80 *кг* на 1 *кг* М. Показано, что если процесс прекратить после отбора 12 фракций, то выход М снизится на 10%, масличность отходов возрастет до 0,08%, а средний расход пара уменьшится в 3 раза. При окислении полученных фракций до цитраля (II) наблюдалось, что выход II тем выше, чем меньше содержание I в М. Особенно высокий выход II (87%) дала 1-я фракция, содержащая 42% I, не растворимая в 70%-ном спирте и характеризующаяся высоким содержанием терпенов. Повторение опытов фракционированной отгонки М с делением отгона на 5 фракций и с последующим окислением первых 2 фракций показало, что 1-я фракция, содержащая 40,22% I, дала выход II 93—94%, а 2-я фракция с содержанием 75,66% I дала выход II 66%. Высокий выход II из первых фракций подтверждает ранее проведенные авторами исследования по установлению роли терпенов при окислении I. Указывается целесообразность при отгонке М из плодов кориандра отбирать 1-ю фракцию с большим содержанием терпенов и использовать ее для получения II, средние фракции использовать для выделения I, а последние оставлять в отходах и извлекать их методом экстракции параллельно с получением жирного масла. В лабор. условиях показана возможность сушки отходов кориандра с эфиромасличностью 0,1% до влажности 9—10% без заметных потерь М. М. С.

23744. Эфирные масла и техника. Яминет (Ätherische Öle und Technik. Jaminet Lothar v.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 21, 557—559 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства и технология эфирных масел (терпентиновое, камфорное, эвкалиптовое, мятное, лемонграссовое масла и др.) и указано их промышленное использование. Приведены способы удаления ослабления побочных запахов, всегда сопутствующих основному. Н. Ч.

23745. Главные составные части душистого начала клена. Джейкобс (Maple flavoring principles. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer. and Essent. Oil Rev., 1955, 65, № 3, 52,54 (англ.)

Обзор работ, посвященных исследованиям основных составных частей, обусловливающих вкус и аромат продуктов кленового сиропа. Библ. 17 назв. Э. С.

23746. Концентраты с запахом клена. Джейкобс (Maple flavor concentrates. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, 65, № 1, 57—58 (англ.)

Обсуждаются методы получения концентратов с запахом клена из кленового сока, при этом отмечено большое значение т-ры и продолжительности последующей обработки при получении кленового концентрата. Э. С.

23747. Парфюмерная оценка чистых душистых веществ. Чарпи (Perfumer evaluates pure perfumery chemicals. Charpy Jean F.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 9, 1042—1044 (англ.)

Проводилось сравнение запахов х. ч. и товарных душистых в-в групп жасмина (амилкоричный альдегид, бензиловый спирт); розы (гераниол, цитронеллол, метилфенилацетат, изобутилфенилацетат); ландыша (фенилэтиловый спирт, гидроксицитронеллаль), а также изоамилсалицилата, терпинеола, линалоола, линалилацетата, эвгенола как в виде индивидуальных в-в, так и в смеси с другими душистыми в-вами. Показано, что х. ч. в-ва имеют более ясный и нежный аромат без побочных запахов. Они не могут быть взаимозаменяемы с товарными, так как их действие различно, но при умении могут применяться для создания парфюмерных жидкостей высшего качества. И. В.

23748. Методы анализов чистых душистых веществ. Карролл, Фордем (Aspects of the analysis of pure perfumery chemicals. Carroll M. F., Fordham W. D.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 2, 178—180 (англ.)

Рекомендуется применять для анализа чистоты душистых в-в метод ИК-спектроскопии. Этим методом можно обнаружить присутствие до 0,5% цитронеллола в гераниоле (I), а также установить структуру I. Хорошо очищ. образцы I, выделенные из различных масел (цитронеллового, пальмарозового, лемонграссового), имеют одинаковую полосу поглощения при 830/1645 *см*$^{-1}$, что указывает на наличие изопропилиденовой группировки и на то, что качество I не зависит от исходного сырья. О чистоте терпеновых соединений, особенно спиртов, рекомендуется судить по т-ре плавления их производных (*п*-нитрофенилгидразона, 4-фенилсемикарбазона). Этим методом можно обнаружить до 1% примесей. Отмечено, что о чистоте душистых в-в можно судить по запаху, но что этот метод является субъективным, а кроме того, не дает возможности определить присутствие в-в, не обладающих запахом. И. В.

23749. Применение производных касторового масла в косметике. Сфира (The use of castor oil derivatives in cosmetology. Sfiras Jean), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, 46, № 6, 200—201 (англ.)

23750. Компактная рисовая пудра или крем-пудра. Фромон (Poudre de riz compacte dite poudre-crème. Fromont A.), Parfum. mod., 1955, 47, № 43, 35—37 (франц.)

Перечислены требования к основному сырью, красителям, готовой пудровой массе и связующим в-вам, применяемым для изготовления компактной пудры. Отмечается необходимость подбора красителей, так как прессование влияет на цвет пудры. Указывается оборудование и метод прессования. Отмечается, что для получения пудры одного и того же качества необходимо проводить прессование по одному и тому же режиму. Е. Ш.

23751. Современная косметика волос и новые немецкие препараты. Яновиц (Moderne Haarkosmetik unter Berücksichtigung neuer deutscher Präparate. Janowitz Herbert C.), Seifen-Öle-Fette-

Wachse, 1954, **80**, № 21, 555—556 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечены наиболее употребительные косметич. составы (бриллиантины) для волос. Указаны преимущества использования для этих целей минер. масел. Приведены рецептуры. Н. Ч.

23752. Рецептуры косметических средств на основе полиорганосилоксанов. Пил (Silicone formulations. Peel N. S.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 9, 1006—1009 (англ.)

Описано применение полиорганосилоксанов для изготовления различных косметич. средств — защитных кремов для кожи, лосьонов и зубных паст. Рассматриваются различные рецептуры кремов и влияние отдельных составляющих на их свойства. Приводятся также рецептуры политур, содержащих полиорганосилоксаны, для отделки мебели. А. Ж.

23753. Стеараты гликолей, их оценка и контроль. Велон (Glycol stearates. Their evaluation and control. Velon Pierre), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 8, 899—900 (англ.)

Описаны методы испытания стеаратов этилен- и пропиленгликолей. Для неочищ. продукта: измерение кислотного числа (КЧ), определение свободного гликоля иодной к-той и воды методом Фишера. Для промытого продукта: изменением КЧ, гидроксильного числа ацетилированием [$(CH_3CO)_2O$, пиридин], т-ры плавления и, если возможно выделение жирных к-т, определение их мол. веса. Г. М.

23754 П. Душистые вещества и их смеси. Кречер, Нинбург (Reichstoffe und Riechstoffkompositionen. Kröper Hugo, Neinburg Hans) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 894594, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2515 (нем.)]

Патентуются душистые в-ва, являющиеся О-содержащими производными 5-метил-2-изопропилгексана или 5-метил-изопропилгексена-(2), замещенных при С на ОН-или ацилоксигруппу, или у которых CH_3-группа замещается на альдегидную или ацетальную группу, напр. тетрагидролавандулол, его -ацетат или -бутират. Н. Ф.

23755 П. Зубная паста, содержащая антигены. Стрин (Dentifrice containing antigens. Strean Lyon P.) [Novocol Chemical MFG Co. Inc.]. Канад. пат. 502674, 18.05.54

Патентуется композиция для предохранения зубов от гниения, в состав которой входят антигены для микроорганизмов, образующих молочную к-ту, диспергированные в буферированном водн. физиологич. р-ре с pH 6,7—7,3. Антигены состоят из 5 типов в-в, обладающих антигенной активностью против *Streptococcus Lactis* и готовятся из культуры лактобацилл, выделенных из слюны, на агаре, содержащем сок помидоров, говяжий экстракт и протеозу-пептон, суспендированных в физиологич. р-ре, буферированном до pH 7,0. Р-р фильтруют, стерилизуют нагреванием и добавляют в качестве предохраняющего в-ва разбавл. р-р фенола. Л. М.

23756 П. Соленая зубная паста. Бранденбергер, Боссар (Salt dentifrice. Brandenberger Jacques Edwin, Bossard Francois Jean). Пат. США 2658851, 10.11.53

Зубная паста однородной настообразной консистенции содержит свыше 41% конц. свободного от кристаллов р-ра NaCl, причем жидкий р-ритель и соль взяты в таких пропорциях, чтобы получить р-р, близкий к насыщ. состоянию. Р-р остается в жидком состоянии внутри пасты при образовании эмульсии, стабилизованной хим. нейтр. эмульгирующим агентом. Э. С.

23757 П. Паста для зубов, содержащая продукт поликонденсации окиси этилена с пропиленгликолем. Фокс (Dentifrice containing ethylene oxide-polypropylene glycol condensate. Fox Arthur L.) [Colgate-Palmolive Co.]. Канад. пат. 505136, 17.08.54

Патентуется паста для зубов, состоящая из полирующего нерастворимого в воде материала, и меньших кол-в водорастворимого твердого продукта конденсации окиси этилена с полипропиленгликолем, с мол. в. ~5000—10 000 (напр., с мол. в. ~7500 и с содержанием окиси этилена ~80—90%) и анионного детергента типа органич. сульфатов или сульфонатов, или без него. И. Г.

23758 П. Средства для чистки зубов и ухода за полостью рта. Клетте (Zehnreinigungs- und Mundpflegemittel. Klette K. H. Hermann). Пат. ГФР 905307, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8860—8861 (нем.)]

Указанные средства содержат в-ва с действием фолликулярного гормона, напр. 15 *мг*/100 *г* синтетич. эстрогена или ди-*n*-оксифенил/-гексадиена, а также их производные. Эти в-ва в виде р-ра в спирте или эфире или суспензии с диспергирующим агентом вводят в средства для рта и зубов и, тесно перемешав с другими составными частями, удаляют р-ритель. О. М.

23759 П. Вещества для ухода за полостью рта. Эйделман, Аврин (Oral cleansing agent. Adelman Maurice, Avrin Marcus) [Adrem, Ltd]. Канад. пат. 500625, 16.03.54

Патентуются зубные порошки, придающие белый цвет зубам, имеющим желтый оттенок, путем добавления в-ва флуоресцирующего голубым светом под действием УФ-лучей в слегка щел. водн. носителе. Составы зубных порошков. 1) 0,001—0,1 вес. % β-метилумбеллиферона и водн. щел. носитель с pH 8,0—11,0, содержащей одно или несколько следующих в-в: $Ca_3(PO_4)_2$, K_3PO_4, $NaHPO_4$, K_2HPO_4, $CaHPO_4$, $Na_4P_2O_7$, $K_4P_2O_7$, триполифосфат Na и K, гексаметафосфат Na и K, Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH, KOH, бура; 2) (вес. %) $Ca_3(PO_4)_2$ 40, 70%-ный сироп сорбита 40, 80%-ный сироп глюкозы 10, 4%-ный меднонатриевый хлорофиллин 1,25, NaF 0,05, сахарин 0,08, β-метилумбеллиферон 0,05, Na-лаурилсульфат 0,75%, душистые в-ва 0,25, вода 7,57. Г. М.

23760 П. Обработка волос (Treatment of hair) [Ashe Laboratories, Ltd]. Англ. пат. 721831, 12.01.55 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 4, 410 (англ.)]

Способ окраски волос отличается от ранее известных тем, что применяются нетоксичные, таблетированные водорастворимые красители из каменноугольного дегтя типа кислых выравнивающих красителей, применяющихся обычно в текстильной пром-сти для крашений в кислой среде. Окраску волос проводят при ~20° водн. р-ром (pH 7—11) в присутствии меркаптана (напр., тиогликолята аммония и других подходящих солей тиогликолевой к-ты, оказывающих смягчающее действие на волосы). Такие р-ры дерматологически безопасны и могут изменить форму волос до желаемой степени. Измененная форма сохраняется, если применяется окислитель. Э. С.

23761 П. Перманентная завивка волос (Permenent waving of hair) [Eau de Colognefabriek J. C.]. Англ. пат. 722328, 26.01.55 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 4, 410 (англ.)]

Патентуется состав для перманентной завивки волос, содержащий сульфит и (или) бисульфит (pH ~6,0), один или больше водорастворимых эфиров и (или) смесь простых и сложных эфиров. Состав содержит, напр., водн. р-р сульфита аммония (уд. в. 1,59), безводн. бисульфит натрия, примесь ацетата монометилэтиленгликоля и эфира моноэтилдиэтиленгликоля.

Последние препятствуют вначале набуханию верхнего слоя волос. Действие жидкости начинается приблизительно при изоэлектрич. точке кератина волос. Р-р должен быть нейтральным или слегка кислым. Он эффективен, имеет приятный запах и не разрушает кожу или волосы. Э. С.

23762 П. **Состав для завивки волос** (Hair waving composition) [The Gillete Co.]. Австрал. пат. 159395, 4.11.54

Водн. состав для завивки волос с pH 8,6—9,5 содержит тиоловый восстановитель волос (0,35—0,8 *M*), соединения мочевины, способствующие разбуханию волос (0,5—4,0 *M*), и (не обязательно) 0,25—2,0 *M* нетоксичных неорганич. солей аммония. Г. М.

23763 П. **Препарат для выпрямления волос** (Produit décrépant pour la chevelure) [Chansolles-Dessablones J.]. Франц. пат. 1029172, 1.06.53 [Inds Parfum., 1954, **9**, № 1, 33 (франц.)]

Смесь масла или животного жира (ланолина) с касторовым маслом эмульгируют или омыляют щелочами, после чего смешивают с связывающим р-рителем, к которому добавлена сернистая соль, способная диссоциировать на волосах, пропитанных этим препаратом. В качестве связывающего р-рителя можно применять пасту, полученную из проваренного рисового крахмала с водой и содержащую гипосульфит натрия. Е. К.

23764 П. **Фильтр для ультрафиолетового излучения.** Перл (Filter for ultrafiolet radiations. Pearl Irwin A.) [Sulphite Products Corp.]. Канад. пат. 499588, 26.01.54

Патентуется средство от загара, содержащее исчезающий крем или маслянистую основу и диспергированный в ней эфир 3-метокси-4-оксибензойной к-ты, гваяцилванилат, этиленгликольдиванилат или этилванилат. Э. С.

23765 П. **Составы для губной помады** (Lipstick compositions) [Unilever, Ltd]. Англ. пат. 707494, 21.04.54 [Soap, Perfum. and Cosmetisc, 1954, **27**, № 6, 609 (англ.)]

Предлагается состав для несмываемой губной помады, содержащий бромфлуоресцеин и антигистамин, исключающий раздражающее действие бромфлуоресцеина. Губная помада содержит: 25—45% минер. и (или) растительного масла, 25—45% воска, примесь цветного пигмента, отдушки и (если желательно) сахарина. Э. С.

См. также: 22575; 7319Бх, 7789Бх, 7790Бх

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

23766. **Некоторые новейшие химические, физические и технологические исследования натурального каучука.** **Алфен** (Einige Aspekte der jüngsten chemischen, physikalischen und technologischen Naturkautschuk-Forschung. Alphen J. van), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr, 1954, **8**, № 5, 115—124 (нем.)

Обзор. Библ. 63 назв. А. Л.

23767. **Каучуковый углеводород в свежеполученном натуральном латексе** (Rubber hydrocarbon in freshly tapped latex. Bloomfield G. F.), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1954, **30**, № 3, P85—P92 (англ.)

Каучуковый углеводород в свежем латексе имеет высокий мол. вес и весьма неоднороден. Он состоит из нерастворимого микрогеля и рас воримой фракции. В последнюю входят углеводород с мол. весом $5 \cdot 10^5$—$5 \cdot 10^6$ (по вискозиметрич. данным) и низкомолекулярные окисленные фракции. Содержание микрогеля зависит от частоты подсочки, оно возрастает с увеличением разрыва между подсочками. Все изменения каучукового углеводорода при хранении носят характер деструкции, но могут иметь место также р-ции сшивания молекул, что приводит к изменению пластичности. Наличие микрогеля существенно влияет на жесткость сырого каучука, значительно затрудняет интерпретацию вискозиметрич. данных и делает невозможной корреляцию пластичности и характеристич. вязкости. В коагулированном каучуке, кроме микрогеля, содержится макрогель. Н. П.

23768. **Значение синтетического каучука.** **Паттерсон** (How synthetic rubbers affect you. Patterson Jan D.), Rubber World, 1954, **131**, № 2, 218—224, 238 (англ.)

Обзор развития произ-ва синтетич. каучуков и их применения. Библ. 15 назв. Ю. Д.

23769. **Химический анализ каучука GR-S методом полного растворения. Основные компоненты каучука GR-S, содержащего мыло.** **Линниг, Питерсон, Эдуардс, Акерман** (Chemical analysis of GR-S by complete solution procedures. Gross constituents in GR-S containing soap. Linnig Frederic J., Peterson Jean M., Edwards Demby M., Acherman Walter L.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 10, 1511—1515 (англ.)

Описан новый метод определения содержания мыла, органич. к-ты, стабилизатора и связанного стирола в GR-S. Метод позволяет также определить содержание высоко- и низкомолекулярной фракций каучука. Приведено подробное описание методик приготовления р-ра для определения каждого из перечисленных компонентов. В качестве основного р-рителя берется смесь толуола или бзл. с этанолом в соотношении 5 : 1. Для определения каждого из компонентов отбирается проба от общего р-ра. Определение органич. к-ты проводится титрованием 0,1 н. спирт. р-ром NaOH в присутствии индикатора *м*-крезолового пурпурового. Мыло определяется титрованием пробы 0,05 н. спирт. р-ром конц. HCl (индикатор тот же). Стабилизатор и связанный стирол определяются по показателю преломления образцов, подвергшихся соответствующей обработке. Точность определения органич. к-ты и мыла соответственно 0,03—0,05% и 0,005—0,01%, если кислотный радикал алифатич. и известен эквивалентный вес. Предварительное потенциометрич. определение показало, что титрование канифольной к-ты с этим индикатором дает абс. ошибку $<0{,}05\%$. Предполагается, что точность этого определения достаточна для контроля продукции. Н. П.

23770. **Быстрорастущее применение бутилкаучука.** **Мак-Нами** (Butyl rubber- a material coming up fast. McNamee J. P.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 10, 238, 240, 242, 244, 246 (англ.)

Кратко описаны получение, свойства и применение бутилкаучука. Приведена таблица, показывающая пригодность бутилкаучука, как антикоррозионного покрытия применительно к 92 химикалиям в зависимости от их конц-ии и т-ры. М. Л.

23771. **Газонепроницаемые лабораторные трубки.** **Тейлаккер** (Gasdichte Gummischläuche. Theilacker W.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 20, 641 (нем.)

Обычные лабор. трубки, даже толстостенные, пропускают газы; трубки из бутилкаучука оказываются практически непроницаемыми для газов, напр. для N_2 и H_2. М. Л.

23772. Морфологическое изучение силиконовых каучуков. Хаузер (Morphological studies of silicone rubbers. Hauser Ernst A.), Rubber Age, 1954, 76, № 1, 74—76 (англ.)

Морфология силиконовых каучуков отличается от морфологии СК и близка к морфологии НК и бутилкаучука. Более эластичные каучуки на микрофотографиях (при увеличении в 550 раз) дают нити, несущие шарики, менее эластичные — широкие полосы, а мало эластичные продукты — связанные пленки. Различные типы силиконовых каучуков (Silastic 6-127; Silastic 6-128; Silastic 132 и новые типы RTV Silastic S-5302 и S-5303) обладают различной степенью эластичности и дают неодинаковые микрофотографии. Морфология чистых эластических силиконовых каучуков мало отличается от морфологии их смеси с НК. Морфология каучуков зависит от состава боковых групп и распределения мол. весов. А. Л.

23773. Склеивание силиконами. Обургер (Die Klebung mit Silikonen. Oburger), Österr. Maschinenmarkt, 1953, 8, № 23/24, 383 (нем.)

Силиконовый каучук в сочетании с жидким силиконом позволяет склеивать металлы, стекло, эмаль, глазурованную и неглазурованную керамику. Склейка выдерживает т-ры от —50 до 200°, сотрясения, действие влаги, химически устойчива и не меняется со временем. Жидкий силикон наносят в виде очень тонкого слоя на предварительно весьма тщательно очищ. склеиваемые поверхности. Слой высыхает в течение 15—20 мин. на воздухе и прочно связывается с поверхностью и с силиконовым каучуком при нагревании и прессовке. Каучук применяют в виде пластичной смеси с теплостойким красителем или в виде 35%-ного р-ра в смеси равных частей толуола и ацетона. Склеивание осуществляют при 125° в течение 20—25 мин. в автоклаве при 2,8 *ати*, затем при этом давлении охлаждают до ~20°. Склеенные предметы рекомендуется выдерживать 0,5—1 час при 150—175°. М. Л.

23774. Исследование сокращения натурального и синтетических эластомеров при низких температурах. Ради, Бритт (Fundamental low temperature retraction studies of natural and synthetic elastomers. Radi Lee J., Britt Norman G.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 11, 2439—2444 (англ.)

На приборе для испытания резин по методу Т-50 изучалось сокращение предварительно растянутых (на $E_0 = 300\%$) вулканизованных образцов различных эластомеров (Э) при т-рах —70 до 0°. Образцы выдерживались в растянутом состоянии при т-ре испытания 20 час., затем отпускались и удлинение E_t измерялось через 1,4 и 24 часа. Способность Э к сокращению при данной т-ре опыта характеризовалась относительным сокращением $A = (E_0 - E_t) 100/E_0$, являющимся для данного времени наблюдения некоторой условной скоростью сокращения. Для некристаллизующихся Э (GR-S, пербунан), величина A в зависимости от т-ры опыта изменяется от 0 до 100% по S-образной кривой (начиная от т-ры стеклования Э). Для кристаллизующихся Э (НК, неопрен, тиокол, силикон и бутилкаучук) A с повышением т-ры вначале растет, а затем уменьшается, достигая при некоторой т-ре, T_d, минимума. Дальнейшее повышение т-ры приводит к возрастанию A до 100%. Отклонение кривой $A - T$ от S-образной формы связано с кристаллизацией растянутого Э. Степень и скорость кристаллизации при T_d достигает максим. значения. Характер кривых $A - T$ изменяется в зависимости от: типа кристаллизующегося Э, вулканизации, содержания сажи и пластификатора и других факторов, влияющих на кристаллизацию Э. М. Х.

23775. Реология непластицированного и пластицированного смокед-шита. Уэрлоу (Rheology of unmasticated and masticated smoked sheet. Whorlow R. W.), Rubber Chem. and Technol., 1954, 27, № 1, 20—35 (англ.)

Реологические свойства пластицированного и непластицированного смокед шита изучались с помощью сдвигового пластометра с конич. ротором (Piper et. al., J. Sci. Instruments, 1945, 22, 206) и сопоставлялись с результатами, полученными на пластометре Вильямса. Для испытаний мягких каучуков применялся сдвиговый пластометр с нормальным ротором ($r = 25{,}4$ *мм*), для жестких каучуков размеры ротора и камеры были уменьшены в отношении 1,44 : 1, что позволило снизить крутящий момент втрое. Реологич. кривые (характеризующие зависимость между напряжением и скоростью сдвига) получены для пластикатов, отличающихся способом и длительностью пластикации. Увеличение длительности пластикации приводит к смещению всей кривой в направлении уменьшения напряжения (кривые для пластикатов, отличающихся лишь длительностью пластикации, не пересекаются), а для пластикатов, полученных различными способами (на холодных или горячих вальцах в закрытом смесителе), иногда пересекаются. Испытания на пластометре Вильямса определяют лишь одну из точек реологич. кривой и могут быть рекомендованы только для целей контроля процесса пластикации, осуществляемого каким-либо определенным методом. Для сравнения пластикатов, полученных различными методами, обязательным является получение полной реологич. кривой. Испытание непластицированного каучука на сдвиговом пластометре дает воспроизводимые результаты, если в процессе испытания (особенно при высоких скоростях сдвига) имеет место существенный эффект пластикации. В противном случае наблюдается эффект увеличения жесткости, величина которого меняется от образца к образцу. Для характеристики пластич. свойств каучуков рекомендуется проводить сравнение пластикатов, полученных в строго стандартных условиях. М. Р.

23776. Хайпалон, хлорсульфированный полиэтилен— свойства, приготовление смесей, обработка.— (Hypalon, chlorsulfoniertes Polyäthylen — Eigenschaften, Mischen und Verarbeiten.—) Kautschuk und Gummi, 1954, 7, № 10, WT 232, 234 WT, 236 WT, 238 WT; № 11, WT 259 — WT 262 (нем.)

Подробный обзор. Свойства полимера: состав, растворимость, хранение. Рецептура: вулканизующие агенты, ускорители, наполнители, красители, мягчители, противостарители, средства для увеличения клейкости. Обработка: вальцевание, каландрование, шприцевание, формование, вулканизация. Свойства вулканизатов: озоно- и теплостойкость, физ.-мех. и электрич. свойства, естественное старение, действие H_2O и р-рителей, морозостойкость и др. А. Л.

23777. Структура каучука и эластичность. Флори (Rubber structure and elasticity. Flory P. J.), India-Rubber J., 1954, 127, № 23, 993—994 (англ.)

Популярная статья. М. Х.

23778. Факторы, влияющие на качество неопреновых клеев. Бейк (Factors influencing the utility of neoprene solvent adhesive cements. Bake Louis S.), Rubber Age, 1954, 76, № 2, 253—256 (англ.)

Исследована растворимость неопрена АС (I), WRT (II), W (III) и WHV (IV) и свойства клеев на их основе. Когезия пленок убывает в следующем порядке — I, IV, III и II. Клеи на основе II или III обладают наибольшей стабильностью при хранении. Сохранение липкости пленки резко зависит от типа неопрена и рецептуры; пленки из клея на основе I теряют липкость через 30 мин., применение комбинаций I и рас-

личных кол-в **II** или **III** позволяют получать пленки, сохраняющие липкость до 48 час. Разрушение тканей под действием неопреновых клеев сильно замедляется при введении термореактивных фенольных смол. Устойчивость клеев при хранении в железной таре увеличивается при введении кроме MgO или ZnO также ~10 ч. (на неопрен) гидратированного силиката Ca. При этом возрастает и когезия пленки. Для устранения возникающей тиксотропии клеев добавляется ~ 10 ч. фенольной смолы. Необходимое регулирование вязкости осуществляется добавкой клея на основе **IV** вместо части клея на основе **I**. Ю. Д.

23779. Стойкость мягчителей в вулканизатах GR-S при атмосферном старении. Моррис, Баррет т (Permanence of plasticizers in GR-S vulcanizates exposed to weather. Morris Ross E., Barrett Arthur E.), Rubber Age, 1954, **75**, № 1, 76—78 (англ.)

Вулканизаты GR-S, содержащие 20,2 об.% (на полимер) различных мягчителей (M), подвергалась естественному старению в течение двух лет в трех пунктах США с различными среднегодовой т-рой и влажностью. Определялись остаточная деформация сжатия при —37° и твердость при —40°. Испытывались 39 M: эфиры, углеводороды и др. В большинстве исследованных резин старение привело к увеличению остаточной деформации и твердости, в результате удаления M, вследствие улетучивания (летучие — в жарком климате) или извлечения водой (водорастворимые — во влажном климате). При выборе M для резин, работающих на открытом воздухе, их необходимо испытывать на летучесть и экстрагирование водой. Естественное старение в пунктах с высокой т-рой и интенсивным солнечным светом приводит к существенному разрушению поверхности образцов. В этом отношении лучшие результаты дают углеводороды, а также более летучие и извлекаемые водой простые и сложные эфиры. М. Х.

23780. Структура и свойства наполненных резиновых смесей. Сообщение XII. Диэлектрические свойства сажевых резиновых смесей из натурального каучука. Лукомская А. И., Догадкин Б. А., Коллоид. ж., 1954, **16**, № 1, 36—43

Изучены диэлектрич. проницаемость ε' и коэфф. диэлектрич. потерь $\varepsilon'' = \varepsilon' \mathrm{tg}\delta$ двухкомпонентных сажевых смесей из НК с канальной и термич. сажами и их вулканизатов в области частот (Ч) 50—$2{,}5 \cdot 10^7$ *гц* при 20° и 10^3—$4 \cdot 10^4$ *гц* при т-рах от —75 до +152°. Изменения ε' и ε'' НК с Ч и т-рой имеют такой же характер, как и у натрийбутадиенового каучука (СКБ). ε'' смесей изменяется в зависимости от Ч по кривым с максимумом, положение которого несколько зависит от типа сажи (10^3—10^4 *гц*). ε'' является суммой потерь из-за неоднородности диэлектрика, изменяющихся с Ч по кривой с максимумом потерь при прохождении сквозного тока, резко уменьшающихся с Ч, и структурных потерь, практически не зависящих от Ч. Вулканизация приводит к появлению дипольных потерь, максимум которых при 20° наблюдается при Ч 10^5—10^6 *гц*. Из эксперим. данных были рассчитаны показатели дипольно-диэлектрич. свойств (Ч, соответствующие дипольным максимумам, энергия активации процесса дипольной ориентации, дипольный момент вулканизатов и др.), характеризующие ориентационные процессы в каучуковой фазе и зависящие от типа каучука и от наполнения. Зависимость этих свойств от фактора формы, характеризующего способность сажи в каучуке образовывать структуры, и зависимость сопротивления разрыву, относительного и остаточного удлинения от наполнения имеют аналогичный характер. Однако, влияние наполнения на НК проявляется в меньшей степени, чем у СКБ. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 35961. М. Х.

23781. Связанный каучук. Экспериментальное и структурное представление. Фейхтер (Der bound rubber in experimenteller und structureller Darstellung. Feuchter H.), Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 10, 514—517, 522 (нем.)

Исследовалось влияние сажи на набухание НК при —10, 0° и 20°. НК предварительно освобождался от белков и для достижения высокой однородности выдерживался несколько месяцев в темноте. Сажа наносилась на поверхность каучуковой пластинки, что приводило (при т-ре ⩽0°) к потере растворимости слоев НК, непосредственно соприкасавшихся с сажей. Связывание каучука сажей трактуется, как образование кристаллоподобной решетки из октаэдрич. элементов структуры («сферанов») построенных из цепей каучука и сажи. А. Л.

23782. Получение саже-масляных смесей из синтетического латекса Игетекс S3. Брукнер, Юхас-Ковач (Olaj és koromtartalmú bunás keverekek előálítása Igetex S3 műlatexből. Bruckner Zoltán, Juhászné Kovács Margit), Magyar kém. lapja, 1954, **9**, № 10, 289—294 (венг).

Исследовалась применимость лобавских и липшейских нефтяных масел и венгерской газовой сажи. Смеси готовились коагуляцией водн. дисперсии из 100 ч. латекса, 100 ч. сажи и 50 ч. масла (по весу). Наиболее пригодными оказались лобавские масла (со значительным содержанием непредельных соединений). Сажу удобнее вводить в виде водн. суспензии в щел. среде, стабилизованной олеатом калия. Так как свежеприготовленная суспензия ухудшает коагуляцию латексной смеси, то суспензию предварительно выдерживают 5—6 час. при перемешивании. Коагуляция ведется серной к-той конц-ией до 10% с последующей отмывкой коагулюма конденсатом и отстаиванием его в течение 12 час. Г. Ю.

23783. Термическая вулканизация. Бострём (Die Warmvulkanisation. Boström Siegfried), Gummi und Asbest., 1953, **6**, № 8, 337 (нем.)

Приведен ряд основных положений по термич. вулканизации каучука. М. Л.

23784. Силиконовые смазки для вулканизационных форм. Эндрес (How Firestone uses silicone release agents. Endres D. R.), Rubber Age, 1954, **76**, № 2, 239—242 (англ.)

Для облегчения вынимания шин и других резиновых изделий из вулканизационных форм, последние смазываются 0,5—5,0%-ными р-рами силиконовых масел (СМ) в смеси спирта и бензина или их водно-глицериновыми эмульсиями. Состав смазки зависит от вида формы и изделия. Нанесение СМ на поверхность формы производится кистями или с помощью пульверизатора. СМ не загрязняют форм, что резко увеличивает продолжительность их эксплуатации без чистки поверхности. Расход р-ров или эмульсий СМ составляет ~1 *л* на 70 покрышек. Ю. Д.

23785. Пневматические приборы для измерения и регулировки. Ваннов (Pneumatische Meß- und Steuergeräte. Wannow R.), Kautschuk und Gummi, 1954, **7**, № 3, WT56—WT61 (нем.)

Описаны пневматич. приборы для измерения давления на вальцах, измерения толщины резиновых пластин и для регулировки давления. Действие приборов основано на изменении давления воздуха, проходящего через сопло в зависимости от расстояния между соплом и пластинкой. Это расстояние зависит от изменений измеряемых величин. А. Л.

23786. Применение найлона в резиновой промышленности. Мерсеро (The use of nylon in the rubber industry. Mersereau H. C.), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 23, 71—73 (англ.)

Описание свойств найлона и некоторых применений его в резиновой пром-сти. Ю. Д.

23787. Исследование работы на смесительных вальцах по методу Ковалева. Эйхштедт (Kowaljow-studien an Mischwalzwerken. Eichstädt H.), Chem. Technik, 1953, **5**, № 9, 547—551 (нем.)

Найдены приемы работы при листовании каучука, введении сажи, ZnO и других ингредиентов, уменьшающие длительность вальцевания и сокращающие расход энергии. Применение способа смешения горячих смесей и сажевых паст привело к более полному использованию вальцев. Улучшение организации работы позволило устранить простои. Лучшим способом срезания смеси является тот, при котором острие ножа направлено в ту же сторону, что и большой палец руки. При тщательном наблюдении за охлаждением на всех процессах можно снизить расход воды. Начало см. РЖХим, 1954, 49068. М. М.

23788. Автомобильные камеры из синтетических каучуков. Бузун З. Е., Хим. пром-сть, 1954, № 7, 28—31

Для лабор. оценки камерных резин (КР) может служить их выносливость при многократном растяжении в условиях постоянной амплитуды деформации, которая тем выше, чем меньше модуль резины. Это подтверждается эксплуатационными испытаниями камер. Для изготовления камер с высокими эксплуатационными свойствами необходимо, чтобы КР обладали небольшим модулем, высоким относительным удлинением при разрыве при небольшом остаточном удлинении, и высоким сопротивлением раздиру. Сопротивление разрыву КР не является определяющим фактором. Поскольку в процессе утомления у большинства КР модуль возрастает, а относительное удлинение падает, то более неблагоприятное, с точки зрения выносливости, изменение указанных показателей наблюдается для высокомодульных КР, чем для низкомодульных. У неопрена свойства в процессе утомления практически не меняются. Наиболее пригодными каучуками для камер являются неопрен и бутилкаучук. КР на основе СКС-30 и СКС-30А по своим эксплуатационным свойствам превосходят КР из каучука СКБ. Лучшими наполнителями для КР из СКС-30А и СКС-30 являются термич. и печная сажи при одновременном применении ускорителя сульфенамида БТ. М. Х.

23789. Приготовление латексно-резорцин-формальдегидных смесей для улучшения прочности связи. Аккерман (Die Herstellung Latex-Resorcin-Formaldehydmischungen zur Verbesserung der Heftfähigkeit. Akkerman F. H. D.), Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 10, 474 (нем.)

Разработан способ получения устойчивой латексно-резорцин-формальдегидной смеси для пропитки вискозного корда, обеспечивающей высокую прочность связи. Устойчивость обеспечивается прибавлением к щел. р-ру образующейся смолы избытка аммиака. При этом не происходит желатинирования или коагуляции латекса. Рекомендуется молярное соотношение резорцин : формальдегид 1 : 1,8. Различия в получении смолы не влияют на прочность связи. М. Л.

23790. Резина в авиации. Блумфилд, Рассел* (Rubber in aircraft. Bloomfield W. J., Russell E. W.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1954, **30**, № 5, P162—P170 (англ.)

Обзор основных областей применения резины в авиации и требований, предъявляемых к ней в зависимости от условий работы изделий. Ф. К.

23791. Производство абразивов с резиной в качестве связующего. Дёнхофф (The manufacture of rubber bonded abrasives. Doenhoff Carl von), Rubber Age, 1954, **76**, № 1, 69—71 (англ.)

НК или СК применяются в качестве связующего для абразивов (А) в виде эбонита и реже в виде эластичной резины. При этом достигается хорошая зернистость поверхности, резиновые смеси легко формуются в тонкие листы равномерной структуры и высокой прочности. Процесс изготовления карборунда состоит из приготовления резиновой смеси, введения А, каландрования, вырубки дисков и фасонных частей, формования, если оно требуется, вулканизации и окончательной подгонки деталей. Калибр пластины, снимаемой с каландра, 0,13—51 *мм*, в зависимости от типа диска. Наиболее принятая толщина 3,175 *мм*. Вулканизация в печи при циркуляции воздуха. Диски большой толщины (153—204 *мм*) вулканизуются в формах в прессе, причем заготовка набирается из каландрованных листов, толщиной 1 *мм*. Типовой состав резины (в %): каучук 6—12, вулканизующая группа 3—6, мягчители 1—3, неорганич. наполнители 10—20, абразивные зерна 60—70. Для твердых типов применяются НК и стирольные каучуки, для эластичных — неопрен. На качество изделий влияет: соотношение связующего и абразива, природа каучука и всего состава смеси, условия вулканизации, выбор термопластич. и термореактивных смол, способствующих достижению различных степеней теплостойкости, прочности, плотности и эластичности, а также контроль допускаемой пористости. А вводятся на вальцах без фрикции. М. М.

23792. Лабораторные исследования резино-асфальтовых смесей для дорожных покрытий. Рекс, Пек (A laboratory study of rubber-asphalt paving mixtures. Rex Harry M., Peck Robert A.), Public Roads, 1954, **28**, № 4, 91—98 (англ.)

Исследованы свойства асфальтовых дорожных покрытий, в которые вводились порошкообразные материалы на основе НК, СК или регенерата, а также пластифицированная резиновая смесь. Способ введения этих материалов в асфальт имеет существенное значение. Наилучшие результаты получаются при предварительном смешении их с битумом при 300° в течение 1—2 час. и последующем введении минер. наполнителей. Смеси битума с НК позволяют изготовлять покрытия с высоким сопротивлением истиранию. Ю. Д.

23793. Полимеры и сополимеры изобутилена. Блури (Polymères et copolymères de l'isobutylène. Blouri Byouk), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 706—712 (франц.)

Обзор. Библ. 48 назв. М. Л.

23794. Методы испытания резины и способы ее искусственного старения. Ратнер С. Б., Резниковский М. М., Зуев Ю. С., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 7, 849—863

Критический обзор существующих методов испытания резины на а) статич. деформируемость (упругость, релаксация, прочность); б) динамич. деформируемость (динамич. упругость, гистерезис, усталостная прочность); в) механич. взаимодействие резины с другими соприкасающимися с ней телами (склеивание, трение, истирание); г) морозостойкость; д) искусств. старение. Библ. 123 назв. М. Р.

23795. Мягкая резина. Испытание технических материалов. Определение «Международной твердости каучука» (IKH). (Weichkautschuke. Werkstoffprüfung. Bestimmung des «Internationalen Kautschuk-Härte (IKH)». FK 20-Kautschuk SVMT. Tk 21 — UK Kautschuk VSM.—), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 11, 374—376 (нем.)

Швейцарский стандарт на определение твердости вулканизованного каучука измерением глубины погружения шарика диам. 2,44 $\pm$ 0,06 *мм* под действием груза 570$\pm$5 *г* в пластину, толщиной 8—10 *мм*, диам. $\geqslant$32 *мм*, за 30 сек. при 20$\pm$2°. Результаты выражаются

в условных единицах IKH, от 100 единиц при глубине погружения 0 *мм* (модуль Юнга = ∞) до 0 (модель Юнга = 0). Численно единицы IKH примерно равны величинам твердости по Шору. При толщине образца <8 *мм* вводится поправка. Воспроизводимость результатов 1%. Способ непригоден для измерения твердости готовых изделий. А. Л.

23796. Новые приборы для испытания резины. I. Машина для шлифования резиновых образцов. Блэкуэлл (New tools for rubber testing. I. A grinding wheel for rubber samples. Blackwell R. F.), India-Rubber J., 1954, **127**, № 24, 10—12 (англ.)

Машина состоит из вертикально расположенного шлифовального круга (диам. 150 *мм*) (К), вращаемого от мотора, и платформы (П), находящейся ниже К и способной перемещаться вертикально. На ней имеются две пары роликов, вращающихся от вспомогательного мотора. Между роликами протаскивается шлифуемый образец в виде полоски (24×9×150 *мм*). Вертикальным перемещением П можно с точностью до 0,01 *мм* регулировать положение образца относительно К. Для исправления сработанной поверхности, К автоматически затачивается резцом из алмаза, укрепленным в спец. приспособлении. Скорость вращения и тип абразивного материала зависят от твердости резины. М. Х.

23797. Новые приборы для испытания резины. II. Прибор для прокалывания образцов при испытании на разрастание трещин. Блэкуэлл (New tools for rubber testing. II. A jig for piercing crack-growth test-pieces. Blackwell R. F.), India Rubber J., 1954, **127**, № 25, 6—8 (англ.)

Прибор состоит из стандартного ручного строгального станка, снабженного приспособлением для установки испытуемого образца в строго определенном положении. Прокалывающая игла долотообразной формы укрепляется в державке инструмента станка. Прокол образца и извлечение иглы осуществляется вручную с помощью рычажного устройства. М. Р.

23798. Новые приборы для испытания резины. III. Приспособление печи Гира для раздельного старения различных смесей. Блэкуэлл (New tools for rubber testing. III. Adapting a Geer oven for separate ageing of different compounds. Blackwell R. F.), India-Rubber J., 1954, **127**, № 26, 4—7 (англ.)

Рабочая камера обычной печи Гира делится на отдельные секции, чтобы воздух, проходящий через одну из секций, не попадал в другие. В печь помещается приспособление, имеющее форму полого цилиндра, разделенного радиальными перегородками на 8 отдельных секций. Подогретый до желаемой т-ры воздух поступает в каждую секцию через отверстия, расположенные в ее нижней части, и удаляется через вытяжные щели, устроенные в верхней части. Скорость входящего воздуха контролируется ротаметром. Выходящий из секций воздух поступает в общую вытяжную трубу через устройство, практически полностью исключающее воздухообмен между секциями. Все приспособление может поворачиваться вокруг центральной оси, и при загрузке или выемке образцов каждая секция располагается против дверцы печи. Т-ра регулируется с помощью электронагревателей, установленных на воздуховводе, и контактного термометра, помещенного в центре отверстия вытяжной трубы. При т-ре испытания 70±1° различие в т-ре между отдельными секциями не превышало 0,5°. М. Р.

23799. Утомление резины при двумерном растяжении. Джеман, Клиффорд (Fatigue of rubber with two-way stretching. Gehman S. D., Clifford R. P.), Rubber World, 1954, **131**, № 3, 365—368 (англ.)

Утомление резин из бутадиенстирольного каучука изучалось с помощью прибора, позволяющего осуществлять многократное двумерное растяжение образцов, при различных значениях амплитуды, т-ры и фазового сдвига между синусоидальными деформациями во взаимноперпендикулярных направлениях (ψ). Испытуемый образец (48 × 48 × 1 *мм*) укреплялся между четырьмя симметрично расположенными зажимами, связанными с приводом от мотора так, чтобы каждая пара независимо могла совершать возвратно-поступательное движение, с частотой 240 цикл/мин. Большинство испытаний проведено при амплитуде смещений, соответствующих интервалу относительных удлинений от —25 до +75%. Сопротивление утомлению оценивалось числом циклов нагружения, вызывающих разрастание центрального, предварительно накалываемого, отверстия, диам. ~0,75 *мм* до трещины, длиной в 12,7 *мм*. Проведено сопоставление утомления при трех режимах, отличающихся значениями ψ : 0, 90 и 180°. С увеличением ψ от 0 до 180° выносливость падает в ~10 раз. Одновременно резко возрастает гистерезис, что обнаруживается по изменению прироста поверхностной т-ры образца (на 6° при ψ = 0° и на 39° при ψ = 180°). Выносливость резин при двумерном нагружении изменяется, в зависимости от длительности вулканизации, по кривым с максимумом, соответствующим оптимуму вулканизации. Это обстоятельство выгодно отличает описываемый метод испытаний от обычно применяемого при одноосном растяжении, при котором выносливость, в процессе вулканизации, монотонно падает, что находится в противоречии с данными практики и не позволяет выбрать на основании испытаний усталостной прочности, оптимальное время вулканизации. М. Р.

23800. Релаксационная остаточная деформация сжатия — характеристическое свойство вулканизатов. Сперберг (Relaxed compression set — a definitive property of vulcanizates. Sperberg L. R.), Rubber Age, 1954, **76**, № 3, 401—412 (англ.)

Испытание на релаксационную остаточную деформацию сжатия ε предлагается как метод однозначной оценки степени вулканизации резины. Образец в виде диска толщиной h_0 = 12,7 *мм*, диам. 28,5 *мм* сжимается в торцевом направлении между параллельными плитами на 35% до толщины h_1, выдерживается 2 часа при 100° и разгружается. Затем, при той же т-ре, в течение 1 часа, образцу предоставляется возможность восстановления первоначальной формы, после чего он охлаждается до ~ 20° и измеряется конечная толщина (h_2). При этом $\varepsilon = (h_0 - h_2)\,100/(h_0 - h_1)$. Сжатие осуществляется с помощью спец. стягиваемой болтами струбцинки, в которую может помещаться одновременно 20 образцов. Определяемый безразмерный показатель ε может изменяться, в зависимости от степени вулканизации, в интервале от 100 (невулканизованная смесь) до 0 (идеально вулканизованная резина). Сопоставление значений ε для различных резин из CR-S и НК, отличающихся длительностью вулканизации, содержанием S, ZnO, ускорителей и т. д. показало, что предлагаемый метод испытания может быть рекомендован для характеристики степени вулканизации резины. М. Р.

23801. Метод измерения твердости резины по Джеману с применением жидкой метаноловой бани. Синклер, Гриффис (A method of measuring the Gehman stiffness of rubber utilizing a methanol liquid bath. Sinclair James J., Griffis C. B.), ASTM Bull., 1954, № 200, 56—57 (англ.)

При использовании воздушного термостата для определения твердости резины при низких т-рах с помощью крутильного прибора Джемана (D1053—52T.

Book of ASTM Standarts, 1952, part 6, 442) возникают значительные неудобства. Применение жидкостного термостата, заполненного метанолом, позволяет избежать этих неудобств, значительно ускорить определения, повысить их точность и воспроизводимость. Рекомендуемый прибор рассчитан на одновременное испытание 10 образцов и на охлаждение до —65°. Непосредственной загрузкой сухого льда в рабочий резервуар термостата может быть достигнуто кратковременное еще более глубокое охлаждение. Проведенное на 9 различных резинах сопоставление значений т-р размягчения, определенных в воздухе и метаноле, показало полное совпадение результатов. Для заполнения термостата, наряду с метанолом, может быть использована любая жидкость, не взаимодействующая с испытуемой резиной и сохраняющая свое агрегатное состояние во всей области т-р, применяемых при испытании. М. Р.

23802 Д. **Исследование процесса пластификации дивинилстирольных каучуков.** **Зверев М. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1955

23803 Д. **Исследование влияния окиси цинка на процесс вулканизации каучука.** **Бениска И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1955

23804 П. **Способ обессмоливания растительного каучука.** **Кларк** (Process for deresinating rubber from plants. Clark F. E.) [Department of Commerce, Director of Office of Technical Services of.]. Англ. пат. 697264, 16.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 1, 52 (англ.)]

Одновременное обессмоливание и обезвоживание каучуксодержащего материала из гвайюлы производится обработкой р-рителем каучука, частично совместимым с H_2O (напр., метилэтилкетоном), который при ~20° растворяет 10—20% H_2O, с последующим отстаиванием и удалением слоя, содержащего растворенные смолы. Процесс может быть сделан непрерывным. Ю. Д.

23805 П. **Стабилизация синтетических каучуков смесью сульфита и соединений антимонила.** **Алберт** (Stabilization of synthetic rubbers with a sulfite and an antimonyl compound. Albert Harry E.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2686167, 10.08.54

Синтетический латекс содержит небольшие кол-ва соединений антимонила и аммонийной, щел. или щел.-зем. соли сернистой к-ты. К числу соединений антимонила относятся: антимонил-1,2-диоксифеноляты и нафтолаты, незамещ. или содержащие в положении 4 алкильный или арильный заместители, имеющие в цепочке ⩽ 8 атомов С, или атом галоида; антимонил-4,6-диалкил-1,2-диоксифеноляты, в которых алкильные заместители содержат каждый ⩽ 8 атомов С; аминные и растворимые в воде аминоспиртовые комплексы указанных соединений антимонила. Последние комплексы получаются при нагревании до 80° одного из соединений антимонила с амином и спиртом, причем комплексы содержат 1 *экв* аминного азота и 1—2 *экв* спирта на 1 *экв* антимонила. Ф. К.

23806 П. **Способ изготовления пенистой резины** (Procédé pour la fabrication du caoutchouc mousse) [Dunlop Rubber Co. Ltd].Франц. пат. 1042415, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9641—9642 (нем.)]

Смесь состоит из латекса с отрицательно заряженными частицами, желатинирующего в-ва, вулканизующего агента и 0,1—3 вес. % (считая на смесь) растворимого в серуме катионактивного органич. соединения с длинной молекулярной цепью, напр. цетилтриметиламмонийбромида или N-алкилолеиламида. Латекс, консервированный только NH_3, смешивают с такими соединениями, которые растворяются как в латексе, так и в минер. маслах; латекс, консервированный другим способом, смешивают с в-вами, растворяющимися только в латексе и не растворяющимися в минер. маслах. Пример. К 60%-ному латексу, содержащему 0,3% пентахлорфенолята натрия и 0,1% NH_3, прибавляют (в % на каучук) S 2,5, противостарителя 0,25, сажи 0,1, минер. масла 10, мыла касторового масла 0,25, лаурилпиридинхлорида 0,2 и ускорителя 1 вспенивают, прибавляют ZnO 3 и кремнефтористоводородного Na 1, желатинируют в формах и вулканизуют. М. Л.

23807 П. **Изделия с шероховатой резиновой поверхностью и способ их изготовления** (Products having a pile-like surface of rubber elements and apparatus for manufacturing such products) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 710182, 9.06.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 5, 27 (англ.)]

На поверхность подложки разбрызгиванием водн. дисперсии наносятся смешанные друг с другом коагулированные и некоагулированные частицы каучука. Ю. Д.

23808 П. **Покрытие из хлоркаучука** (Chlorinated rubber paint) [Wright Stephenson and Co. Ltd]. Австрал. пат. 158512, 9.09.54

Усовершенствованное покрытие из хлоркаучука, содержащее острые частицы кремнезема размером 0,7—30 μ. Ф. К.

23809 П. **Улавливание каучукоподобных полимеров в очистных водах.** **Мур** (Recovery of rubber-like polymers from purge water. Moore Thomas G.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 505382, 24.08.54

Для улавливания мелких частиц каучукоподобных полимеров с уд. в. <1 и с диаметром частиц <0,5—0,75 *мм* очистные воды произ-ва СК после отделения процеживанием через сито частиц диам. ⩾ 0,5—0,75 *мм* спускают в систему из 2 чанов, сообщающихся только поверху, при этом объем 2-го чана ⩾25% объема 1-го чана. В 1-м чане воду все время перемешивают, во 2-м она находится в покое. Обогащенную полимером суспензию удаляют из 1-го чана и возвращают в непроцеженные очистные воды, а воду из 2-го чана, не содержащую частиц полимера, спускают в канализацию. М. Л.

23810 П. **Способ повышения прочности крепления бутадиенакрилнитрильных сополимеров к другим веществам.** **Колбет** (Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Butadien-Acrylsäurenitril-Mischpolymerisaten und anderen Stoffen. Colbert Ivor Milton) [Baker Gastor Oil Co]. Пат. ФРГ 910959, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10118 (нем.)]

Бутадиенакрилнитрильный сополимер (в котором на 1 ч. акрилнитрила приходится 1,22—5,67 ч. бутадиена) или его смесь с другими полимерами, напр. с поливинилхлоридом, смешивают с 1—50% окисленных и полимеризованных высоковязких или твердых натуральных или синтетич. сложных эфиров. Смесь склеивается с другими материалами с помощью не содержащих каучука связующих материалов (напр., клея на основе нитроцеллюлозы или виниловой смолы). Вязкость сложного эфира ⩽1075 *ccm* при 37°. Во время полимеризации к нему можно прибавлять наполнители или 5—30% модифицирующего средства, напр. сложного эфира одноатомного спирта. Способ применим для крепления к резине, коже, дереву, металлу или керамике. М. Л.

23811 П. **Способ приготовления модифицированной сажи, содержащей серу** (Process for the production of

sulphur-containing modified carbon black) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 715184, 8.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 515 (англ.)]

Сажу нагревают при 150—350° с S, р-ром S или соединением, выделяющим S при этих т-рах. Печная и легкая ламповая сажи присоединяют 6—7%, тяжелая ламповая — 2—3% S. Полученный продукт способствует вулканизации, повидимому, потому, что S образует мостик между молекулами каучука и наполнителем. Он применим также для получения черных лаков. М. Л.

23812 П. Процесс приготовления производных сажи (Process for the production of carbon black derivatives) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 715185, 8.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 515 (англ.)]

Сажа, содержащая требуемый радикал, напр., S, CN, OH или OC_6H_5, получается при нагревании галоидированной сажи с соединением, содержащим этот радикал. М. Л.

23813 П. Способ изготовления формовых изделий из натурального или синтетического каучука или их смесей. К л е ф ф е р (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder deren Mischungen. K l o e f f e r H a r r y) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 910120, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9874 (нем.)]

НК или СК смешивают с такими окислами металлов или металлоидов (в частности, SiO_2), которые образуются при разложении летучих соединений этих в-в в парообразном состоянии под действием окисляющих или гидролизующих средств, в частности, в присутствии газо- или парообразующих разбавителей или горючих газов. Л. М.

23814 П. Усовершенствование резиновых изделий, стойких к действию растворителей (Perfectionnements aux articles de caoutchouc résistant aux solvants) [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd]. Франц. пат. 1043957, 13.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9641 (нем.)]

Резины, стойкие к действию полярных р-рителей (напр., ацетон или спирты), состоят из неполярного каучука (НК, бутилкаучук, GR-S), неорганич. наполнителя ($CaCO_3$, силикат Са, кизельгур) и в качестве вулканизующего агента — третичного бутилпербензоата, 1,1-*бис*—(*трет*-бутилперокси)-3, 3,5-триметилциклогексана или 2,2-*бис*-(*трет*-бутилперокси)-бутана. Пример: смесь для рукава (в вес. ч.) каучук 100, $CaCO_3$ 100, третичный бутилпербензоат 2, вулканизация в автоклаве при давл. 2,8 *кГ/см²* 45 мин. при 140°. М. Л.

23815 П. Резиновая смесь. П е х у к а с (Compounded rubber stock. P e c h u k a s A l p h o n s e) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2692869, 2692870, 2692871, 26.10.54

Резиновая смесь содержит 5—100 об. ч. (на 100 вес. ч. каучука) высокодисперсного осажденного кремнезема (**I**) с 2—10% H_2O и до 10% (от веса **I**) смешивающегося с H_2O многоатомного спирта, содержащего только С, Н и О или 2—15% (от веса **I**) алкиленполиамина или алкилоламина. **I** получается путем р-ции тонкоизмельченного силиката щел.-зем. металла с к-той, дающей с этим металлом растворимую соль. pH среды при этом устанавливается равным 7—8. Ю. Д.

23816 П. Способ регулирования эластичности каучука или других материалов. Р о л л е (Procédé de réglage de l'élasticité du caoutchouc ou autre matière élastique. R o l l e t M. C.), Франц. пат. 1041531, 23.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 417 (англ.)]

В каучук вводят частицы магнитного металла в таком кол-ве, что в отсутствие магнитного поля они не влияют на эластичность и пластичность материала. При наложении магнитного поля эластичность и пластичность каучука существенно изменяются. Способ применим при амортизации колебаний, в автомобильных подвесках и т. п. Ю. Д.

23817 П. Замедлитель вулканизации. Г р а у л и х, Б е к к е р, Э к к е р (Vulkanisations Verzögerer. G r a u l i c h W i l h e l m, B e c k e r W i l h e l m, E c k e r R u p r e c h t) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 899257, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9874 (нем.)]

В качестве замедлителя вулканизации применяют хлорированные хиноны. И. Т.

23818 П. Противостаритель. Ф р о м а н д и, Ш н е й д е р, Х е р д и к к е р х о ф ф (Alterungsschutzmittel. F r o m a n d i G u i d o, S c h n e i d e r P a u l, H e r d i e c k e r h o f f E r n s t) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 895973, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4050 (нем.)]

Противостаритель для НК и СК представляет собой продукт р-ции вторичных ароматич. аминов (**I**), в которых может быть замещено по крайней мере одно арильное ядро, с моновинильными соединениями, в которых двойные связи активированы сопряжением С—С или С—О. В качестве **I** пригодны соединения с ф-лой $R'C_6H_4NHC_6H_4R$, где R'— H или R, R — группа — $C(CH_3)R''R'''$, в которой R''— H или алкил, R'''— арил, ацил, этерифицированная карбоксильная группа или гетероциклич. кольцо. В одном или нескольких фенильных ядрах R может многократно повторяться и иметь одинаковый либо различный состав. М. М.

23819 П. Метод защиты вулканизованного каучука. Ш м и д т (Verfahren zum Schutz von vulkanisiertem Kautschuk. S c h m i d t A l f r e d) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 883495, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9874 (нем.)]

Защитные покрытия на вулканизатах изготовляются из отвержденных фурановых смол, наносимых в процессе вулканизации. И. Т.

23820 П. Варочная камера для вулканизации шин. Б о б е т (Heizschlauch zum Vulkanisieren von Fahrzeugluftreifen. B o b e t h E r i c h) [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 880063, 10.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 5, 246 (нем.)]

Резиновая варочная камера усиливается по внутренней окружности посредством металлич. кольца, прикрепленного к камере зажимными кольцами и снабженного вентилем. М. Л.

23821 П. Производство обуви. С а р д ж и н с о н (Manufacture of footwear. S a r g i n s o n B. L.) [Somervell Bros., Ltd]. Англ. пат. 710365, 9.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 428 (англ.)]

При изготовлении рантовой обуви к нижней стороне стельки прикрепляется краевая гибкая скрепляющая лента из крепа, вулканизованной резиновой смеси или СК. Крепление может быть осуществлено прикаткой или приклейкой с помощью клея или неопрена, вулкапрена или хайкара. С. Б.

23822 П. Электрический провод с нанесенной на машине вулканизующейся изоляцией. Н о в а к, Д и т л о в (Elektrische Leitung mit auf der Längsbedeckungsmaschine aufgebrachter, vulkanisierbarer Isolierung. N o w a k P a u l, D i e t l o f f W a l t e r) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 894581, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 229, 6559 (нем.)]

Изоляционные оболочки для проводов состоят из регенерата и битума с добавкой $<$ 5% сополимера

бутадиена со стиролом, который практически не подвержен окислительному размягчению. С. Ш.

23823 П. Невоспламеняемые транспортерные ленты. Лосан (Non-inflammable conveyer belt. Lawson N.) [Lewis and Tylor, Ltd]. Англ. пат. 714115, 25.08.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 22, 25 (англ.)]

Хлопковая пряжа, пропитанная резиной так, что отдельные волокна изолированы друг от друга, невоспламенима при нормальных условиях эксплуатации угольных конвейеров, будучи менее горючей, чем каждый из ее компонентов. Сердечник ленты состоит из основы из высокопрочной синтетич. пряжи (найлон, вискоза или терилен), наружных слоев из пропитанной резиной хлопчатобумажной пряжи и ткани, связывающей всю конструкцию. Резиновая или пластмассовая обкладка прикреплена к каркасу наружным усилением из нитей основы. В. Л.

23824 П. Способ снятия тонких маканых изделий с форм. Окамото (Peeling of thin rubber sacks from molds. Okamoto Tadao), Япон. пат. 5441, 21.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11830 (англ.)]

Маканые изделия на стеклянных формах погружают в эмульсию 1 ч. слюды и 0,1 ч. парафина в 100 ч. H_2O, высушивают при нагревании и снимают с форм. Ю. Д.

23825 П. Резиновые нити с улучшенным сопротивлением старению. Вильямс (Manufacture of artificial threads, fibres, filaments and the like. Williams H. M. G.) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 705072, 10.03.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **30**, № 359, 87 (англ.)]

Резиновые нити, полученные согласно англ. пат. 679274 шприцеванием 20—40%-ных р-ров НК или полибутадиена в органич. р-рителе в коагуляционную ванну, содержащую SO_2, тщательно отмываются обрызгиванием водн. спиртом от адсорбированной H_2SO_4. Отмытые нити менее подвержены старению под действием воздуха, тепла и света. Ю. В.

23826 П. Способ получения изделий с резиновым защитным покрытием. Бейли, Джонсон (Verfahren zur Herstellung von durch Kautschuk geschützten Gegenstanden. Bailey George Corbin, Johnson Oscar) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. ФРГ 910961, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10110 (нем.)]

Для покрытия изделий, в особенности железных, на покрываемую поверхность наносят слой грунтовочной смеси, напр. из пигментов, высыхающих в-в (льняного масла или алкидных смол) и, соответственно, сиккативов; после просушки на него наносят дисперсию каучука, сушат и, если нужно, вулканизуют. В качестве грунтовочной смеси могут служить, напр. свинцовый сурик, хромат Zn, ZnO, Fe_2O_3 или какой-нибудь силикат. М. Л.

23827 П. Абразивные материалы на связующем из синтетического каучука. Денхофф (Synthetic rubber bonded abrasives. Doenhoff Carl von) [The Carborundum Co.]. Канад. пат. 501435, 13.04.54

Связующим для зерен абразива служит эбонит из синтетич. эластомеров (полиметилпентадиенов или сополимеров большого кол-ва метилпентадиена с малым кол-вом бутадиена) или из жидких продуктов термич. деструкции этих эбонитов. Связующее может содержать также термоотверждаемую фенолформальдегидную смолу. Б. К.

23828 П. Способ изготовления пористых сильно впитывающих поверхностных структур. Ноттебом (Verfahren zur Herstellung poröser hochsaugfähiger Flächengebilde. Nottebohm Carl Ludwig) [Carl Freudenberg Kommanditgesellschaft auf Aktien]. Пат. ФРГ 910960, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9206—9207 (нем.)]

Полстину кардного прочеса подвергают несколько раз, напр., 2 или 3-раза пропитыванию водн. дисперсией или эмульсией пленкообразующего вулканизующегося склеивающего материала, напр. каучука, содержащего вулканизующий агент и другие добавки. В окончательно или несколько раз пропитанную структуру вводят тонкодисперсные, вновь вымываемые в-ва. После каждой пропитки для упрочнения структуру подвергают тепловой обработке, а после вулканизации — обработке горячей водой или водн. р-ром. Первую пропитку можно осуществить вдавливанием жидкости или вспененной эмульсии, а вторую двусторонней обработкой конц. или пастообразной эмульсией, в частности, пропуская между горизонтальными валами. Готовый продукт может содержать 40—70% пропитывающего в-ва. М. Л.

23829 П. Способ изготовления высокомолекулярных пластмасс со свойствами вулканизованного каучука или кожи. Мюллер, Петерсон, Байер (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Kunststoffen vom Character eine vulkanisierten Kautschuks bzw: eines Leders. Müller Erwin, Petersen Siegfried, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 896413, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2069 (нем.)]

Линейное макромолекулярное соединение (I) с мол. весом 1000, несущее на концах молекул Н, который реагирует с изоцианатными группами, обрабатывают диизоцианатами, содержащими не менее одной нитрогруппы в молекуле. В качестве I имеются в виду линейные сложные полиэфиры из преимущественно алифатич. компонентов с возможно малым кислотным числом, при этом цепи могут прерываться гетероатомами или группами. Вместо диизоцианатов, содержащих нитрогруппы, можно применять также другие диизоцианаты. Р-цию проводят преимущественно в две стадии, при этом в 1-й стадии образуется термопластич. продукт, поддающийся обработке и стойкий при хранении. М. Л.

См. также: 22615, 22633

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

23830. Пластмассы — новое сырье для промышленности. Похьянпало (Muovit teollisuuden uusina raaka-aineina. Rohjanpalo Jorma), Suomen kemistilehti, 1953, **26 A**, № 11, 347—360 (фин.)

Описана история развития пром-сти пластмасс, а также развитие пром-сти изготовления изделий из них в Финляндии. М. Т.

23831. Таблица механических и физических свойств пластмасс.— (プラスチックスの性能表), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 3, 85—100 (япон.)

23832. Таблица электрических и физических свойств пластмасс. —(プラスチックスの電氣的, 物理的性能表), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 1, 105—120 (япон.)

23833. Пластические массы и их применение. Тома (Les matières plastiques et leurs applications. Thomas P.), Batir, 1954, № 38, 38—44 (франц.)

23834. Применение пластмасс в самолетостроении. Розенбаум (Plastics-applications and fabrication methods in aircraft. Rosenbaum Harold H.), Pacif. Factory, 1953, 80, № 6, 58—59 (англ.)

Для 44-местного пассажирского самолета изготовляется 340 деталей из пластмасс, общим весом 454 кг,

что составляет 3,5% от веса самолета. Для самолетостроения применяются: термопластичный материал «Роялит», получаемый на основе нитрильного синтетич. каучука, ацетобутиратцеллюлоза, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, ткани, покрытые виниловыми соединениями, найлон, полиэтилен, полистирол, стеклопластик (I) на основе полиэфирных смол, I на основе модифицированных фенольных смол, I на основе высокотемпературных фенольных смол и др. А. Ф.

23835. **Применение пластмасс в автомобилестроении.** **Эфудзи** (自動車とプラスチックス 衛藤勝人), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 5, 26—29 (япон.)

Указаны отдельные детали, изготовленные для автомобилей из фенольных, полиамидных и полиэфирных смол, а также синтетич. каучука, и кратко охарактеризовано приготовление из синтетич. смол защитных покрытий и лаков, используемых в автомобилестроении. В. И.

23836. **Пластмассы в офтальмологии. Арруга-Форгас** (Los plásticos en oftalmologia. Arruga Forgas Alfredo), Arch. Soc. oftalmol hispano-amer., 1955, 15, № 7—8, 815—1014 (исп.)

Обзор. Библ. 952 назв. Л. П.

23837. **Работы по международной унификации в области пластмасс. Меликка** (I lavori per l'unificazione internazionale nel campo delle materie plastiche. Melicchia Andrea), Ind. ital. elettrotecn., 1953, 6, № 9, 11—14 (итал.)

Приведено описание организационной структуры и работы ряда комиссий по унификации терминологии и номенклатуры по пластмассам, методам испытания, вопросам исследования свойств пластмасс и др. Л. П.

23838. **Ударные испытания малых образцов из пластмасс методом последовательных ударов. Фабр** (Essais de choc sur petites eprouvettes par la méthode des chocs successifs. Fabre G.), Ind. plast. mod., 1953, 5, № 8, 28—32 (франц.)

23839. **Влияние повышенных температур и агрессивных сред на механические характеристики винипласта. Горяинова А. В.**, Сб. статей Всес. н.-и. и констр. ин-та хим. машиностроения, 1954, № 17, 35—50

Для изучения влияния агрессивных сред и нагрузок при нормальной и повышенной т-рах на механич. показатели винипласта (I) были изготовлены образцы I из пленки и листа, вырезанные вдоль и поперек каландрования. Испытания проводились в воздушной среде при 40, 60, 80, 130 и 160°, которые показали, что воздействие повышенных т-р вызывает усадку I, полностью заканчивающуюся за 1—2 суток. Т-ра 160° для I является разрушающей. При изучении совместного действия т-р и нагрузок установлено, что повышение т-ры и нагрузки отрицательно влияет на I, он становится хрупким, чувствительным к толчкам и резким сменам нагрузок при применении его в аппаратуре. Испытания I после длительного действия хим. сред (20%-ной и 50%-ной серной, 20%-ной и 50%-ной азотной и 30%-ной соляной к-т), повышенных т-р (20—60°) и нагрузок показали, что в начальный период испытания (~250 час.) наблюдается увеличение прочности I, однако при более длительном сроке испытаний происходит снижение ее. I может быть рекомендован как конструкционный материал: а) для аппаратов и деталей, работающих с серной, азотной и соляной к-тами, при 20° и 40° без избыточного давления; б) для аппаратов и деталей с избыточным давлением, не вызывающим опасных напряжений в материале, значения которых составляют при т-ре ~20° 50—75 *кг/см²* при 40° 25 *кг/см²*; в) для аппаратов с избыточным давлением при усилении швов или всей конструкции армировкой. Н. А.

23840. **Непластифицированный поливинилхлоридный пластик. Феррарис** (Il cloruro di polivinile non plastificato. Ferraris E.), Materie plastiche, 1954, 20, № 9, 688—700 (итал.)

Описаны свойства поливинилхлоридной смолы, волокна из нее, жесткого поливинилхлоридного пластика (I) и методов его получения. Приведен обзор предложений по добавкам для улучшения свойств I (стабилизаторы, эластомеры и др.) и усовершенствований технологии произ-ва и переработки I. Дан перечень фирменных названий марок I (в том числе и пористых материалов), выпускаемых в США, Англии, Франции, Италии и ФРГ. Библ. 247 назв. Л. П.

23841. **Японский промышленный стандарт на трубы из жесткого поливинилхлоридного материала.**— (日本工業規格·硬質ビニル管), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 57—60 (япон.)

23842. **Японский промышленный стандарт на трубы для электрического кабеля из жесткого поливинилхлоридного материала.**— (日本工業規格·硬質ビニル電線管), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 61—63 (япон.)

23843. **Сварка политетрафторэтилена. Генри** (Teflon joined by fusion bonding. Henry H. G.), Mater. and Methods, 1953, 38, № 4, 114—115 (англ.)

Разработан метод соединения (сварки) политетрафторэтилена в шпунт и внахлестку. Оптимальные условия сварки: т-ра 350°, давл. 5,3 *кг/см²*. Время сварки от 4 до 48 час. Метод может быть применен, в частности, для изготовления манжет и колец большого диаметра. С. П.

23844. **Основные применения силоксанов «Родорсил». Сере** (Principales applications des silicones «Rhodorsil». Serey M.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 3, 49—51 (франц.)

Дан краткий исторический очерк, обзор физ. свойств силоксанов (масел, смол, эластомеров и водоупорных продуктов) и их важнейшие применения (водоупорные пропитки стройматериалов и тканей, смазки, устраняющие смачивание и прилипание, лаки, добавки к краскам, литые изделия, трубы, электроизоляторы и др.). К числу вновь возникших и перспективных отраслей применения силоксанов отнесены: прессовочные порошки, покрытия тканей из стеклянного волокна. Ю. В.

23845. **Исправление к статье «Пластмассы, растворители для них и пластификаторы. Строение, характеристика и применение». Маттис** (Erratum), Ind. Chim. Belge, 1953, 18, № 9, 912 (франц.) К РЖХим, 1955, 22505.

23846. **Перспективы увеличения выпуска пластификаторов в ближайшие 20 лет. Скейст** (Plasticizers: treble output in twenty years? Skeist Irving), Chem. Week, 1955, 76, № 16, 41—57 (англ.)

Дан обзор основных типов пластификаторов (I) и приведена таблица расшифровки фирменных названий I. Отмечено, что более половины выпуска I в США приходится на эфиры фталевой к-ты, среди которых первое место занимают 2-этилгексилфталат и диизооктилфталат (из изоспиртов, получаемых по оксо-процессу). Л. П.

23847. **Гидроксилирование — новый универсальный процесс.**—(Hydroxylation: new unit process.—), Chem. Engng (N. Y.), 1953, 60, № 8, 118, 120 (англ.)

Освещены перспективы получения пластификаторов для винильных пластиков, смазочных в-в и других продуктов на основе имеющихся в изобилии растительных масел, животных и рыбьих жиров, а также смесей жирных к-т, окислением их бутиловых и дру-

гих эфиров надуксусной к-той. При этом в зависимости от условий р-ции получают эпоксидированные, гидроксилированные и ацетилированные продукты. Описан процесс получения различных продуктов взаимодействия надуксусной к-ты с бутиловыми эфирами непредельных жирных к-т в производственной аппаратуре. М. С.

23848. **Полиорганосилоксановые смазки в промышленности пластмасс.** Смит (Silicones as release agents in the plastics industry. Smith L. P.), Plastics, 1954, 19, № 206, 296—297, 311 (англ.)

Для смазки пресс-форм в пром-сти пластмасс используются неразб. кремнийорганич. масла (при опытных запрессовках или при периодич. работе), р-ры масел в органич. р-рителях (при шприцевании и литье под давлением термопластов при т-ре <100°) или водн. эмульсии (при прессовании при более высоких т-рах). В последнем случае необходимо полное испарение воды перед последующим использованием формы. 100%-ные масла рекомендуются при шприцевании и литье под давлением акрилатов, эфиров целлюлозы, полистирола и полиэтилена, при прессовании эфиров целлюлозы, полиэтилена, полистирола, винильных смол и при получении слоистых пластиков[1] на основе полиорганосилоксанов и полиэфиров. 3—4%-ные эмульсии масел в воде рекомендуются при прессовании акрилатов, фенольных смол, полиэтилена. Для прессования меламиновых и винильных смол рекомендуются водн. эмульсии с конц-ией 1—2%. При прессовании материалов на основе эпоксидных смол, полиэфиров, полиамидов и полиорганосилоксановых смол применяются 5—10%-ные дисперсии масел в органич. р-рителях. При изготовлении слоистых пластиков на основе меламиновых смол используется 10%-ный р-р масла в толуоле. Смазка может служить многократно, но в некоторых случаях (эпоксидные, меламиновые, полиамидные и некоторые винильные смолы) смазку пресс-формы необходимо возобновлять после каждого цикла. А. Ж.

23849. **Течение пластического материала в пресс-форме для литья под давлением.** Шатен (Étude de l'écoulement a lintérieur du moule a injectron. Chatain M.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 3, 93—95, 97 (франц.)

Проведены опыты на стандартной пресс-форме для выявления потоков пластического материала при литье под давлением. Для опытов применялся полистирол с красителем. Опыты проводились и с неполным заполнением пресс-формы для установления основного направления течения в ней полистирола. Е. Х.

23850. **Специальные методы литья для производства деталей в небольших количествах.** Басби (Small quantity production by special moulding methods. Busby W. F. D.), Marconi Instrum. 1953, 4, № 2, 29—34 (англ.)

Описаны методы литья без давления и нагрева, которые позволяют рентабельно изготовлять изделия из пластмасс в небольших кол-вах. Для этой цели рекомендуется применять полиэфирные смолы. Описан процесс изготовления форм и изделий. С. П.

23851. **Прессование в формах больших корпусов телевизоров из фенопластов.** Роз (Compression molded phenolics used for large TV cabinets. Rose Kenneth), Mater. and Methods, 1953, 38, № 4, 226, 228, 230 (англ.)

Описано изготовление корпуса телевизора из фенопласта с трубкой диам. ~0,5 *м*. Вес корпуса ~13,4 *кг*, толщина стенки 6,3 *мм*. С. П.

23852. **Формование под вакуумом изделий из листового полистирола.** Хой (Vacuum forming of polystyrene sheet. Hoy John M.), SPE Journal, 1954, 10, № 1, 9—10, 33 (англ.)

Описаны преимущества формования под вакуумом и формование на позитивных (пуансонных) и негативных (матричных) формах. При формовании на позитивной форме сначала производится вытяжка нагретого пластич. материала механич. вдавливанием формы в него, а затем через форму сообщается вакуум для окончательного оформления. При формовании на негативной форме и при небольших вытяжках предварительная механич. вытяжка не требуется, так как формование производится под действием только разрежения. Негативные формы имеют то преимущество, что они проще и дают возможность лучше использовать пластич. материал. Одним из важнейших факторов успешного формования под вакуумом является скорость вытяжки, зависящая от расположения отверстий в форме (через которую создается вакуум), от диаметра трубопровода между формой и вакуумным резервуаром, от мощности вакуумного насоса и объема формы. Длительность операции вытяжки не должна превышать 2 сек. Е. Х.

23853. **Стеклопластики.**— (Glass — fibre... the possibilities), Model Engr, 1954, 110, № 2752, 190—191 (англ.)

Описаны свойства, методы получения стеклопластиков и исходные материалы для них. С. И.

23854. **Стеклопластики на основе полиэфирных смол. 1. Типы смол.** Эванс (Glass reinforced polyesters. 1. Types of resins. Evans E. M.), Brit. Plastics, 1954, 27, № 3, 100—103 (англ.)

Описан процесс получения полиэфирных смол (I) путем взаимодействия ненасыщ. к-т со спиртами. Приведены перечень исходных материалов, применяемых для приготовления I с «сшитой» цепью, и основные правила для их выбора. Даны составы катализаторов, стабилизаторов и ускорителей; указаны способы применения и хранения компонентов для I. Перечислены факторы, снижающие свойства I, и важнейшие области применения стеклопластиков на основе I (изготовление лодок и труб). В последнее время появился ряд смол, конкурирующих с I, применяемыми для стеклопластиков: эпоксидные, фенольные, фурановые, меламиновые и силиконовые; отмечены преимущества и недостатки этих смол. С. И.

23855. **Стеклопластики на основе полиэфирных смол. 2. Виды стеклянного волокна.** Добсон (Glass reinforced polyesters. 2. Glass fibre forms. Dobson A. M.), Brit. Plastics, 1954, 27, № 3, 103—105 (англ.)

С появлением полиэфирных смол, отверждаемых при низком давлении или совсем без давления, были созданы благоприятные условия для применения стекловолокна. Для стеклопластиков (I) применяется штапельное и непрерывное волокно различного диаметра от 5,3 до 8,6 μ; приведены данные по четырем видам стеклянной нити (диаметр волокна, метрический номер и кол-во филаментов). Для стеклонити текстильного назначения применяется замасливатель, который перед нанесением смолы на ткань удаляется термич. обработкой или другим способом, после чего ткань обрабатывается хромметакрилатохлоридом или винилтрихлорсиланом, обеспечивающими адгезию смолы к стеклу (кроме эпоксидных). Стекломаты и ровница обрабатываются составом из поливинилацетата и волана, хорошо сочетающимся с полиэфирной смолой, но не пригодным для других смол. Типы тканей, применяемых для I, и их влияние на полученные слоистые пластики определяются: структурой нити, толщиной ткани и ее переплетением, соотношением стекла и смолы. Описаны другие виды стекловолокнистых материалов (ровница, маты, нарезанные пряди) с указанием свойств и характера изготовляемых из них I. Перечислены требования, предъявляемые к смолам для I. С. И.

23856. **Стеклопластики на основе полиэфирных смол. 3. Свойства и проектирование конструкций.** Уэлш

(Glass reinforced polyesters. 3. Properties and design of structures. W e l c h L.), Brit. Plastics, 1954, 27, № 3, 105—106 (англ.)

Применяя различные виды смол, волокон и изменяя расположение волокон, можно получать стеклопластики (I) с широким диапазоном свойств. При разработке конструкций из формованных I следует избегать соединения деталей, при котором получаются сосредоточенные нагрузки, а необходимо изготовлять цельноформованные изделия, распределяя нагрузку на возможно большую площадь. Важнейшими факторами, определяющими прочность слоистых I, являются соотношение смолы и стекла и ориентация волокон; меньшее значение имеют сорт стекла, диаметр волокна и его поверхностная обработка и вид смолы. Всегда желательно применять миним. кол-во смолы: при прессовании содержание стекла по объему может составлять 55%, для беспрессового формования изделий из тканей 45%, а для беспрессового формования изделий из нарезанных прядей 25%. Ориентация волокон имеет решающее значение для прочности I: при их расположении в одном направлении может быть получен предел прочности на разрыв $\geqslant$7000 *кг/см*²; при взаимно-перпендикулярном направлении волокон ~3500 *кг/см*² в каждом направлении; при расположении под углом 45°~1750 *кг/см*², а при беспорядочном расположении волокон предел прочности в любом направлении составит ~2300 *кг/см*²; все эти данные относятся к одинаковому содержанию стекла при той же смоле, а характер их изменения аналогичен также и для других свойств, напр., для предела прочности на изгиб и упругости I. Такая возможность изменения прочности и жесткости материала в три раза является отличительной особенностью I, которая поддается математич. расчету, когда известно распределение нагрузок в данной конструкции. С. И.

23857. Клеи из синтетических смол для переплетных работ.— (Resinous adhesives for bookbinding. Some PVA formulations.—), Chem. Age, 1953, 69, № 1783, 547—548 (англ.)

Пластифицированные дибутилфталатом (I) поливинилацетатные эмульсии (II) успешно применяют в переплетном деле. Оптимальная вязкость пластифицированной II для переплетных работ 5—7 *пуаз* (для регулирования вязкости добавляют небольшое кол-во воды). Кроме I высококачественными пластификаторами для II являются триацетин и 2-метил-2,4-пентадиол (III). Для переплетов из ткани, покрытой нитролаком, пригоден клей из 95% II и 5% пластификатора; в качестве универсального переплетного клея можно применять: II 78%, I 6,3%, γ-валеролактона 7,8%, воды 7,9%; в качестве быстросохнущего клея для ацетилцеллюлозных материалов рекомендуется композиция из 90% II и 10% γ-валеролактона; для некоторых спец. видов переплетных работ применяют композиции состава: II 32%, изопропилового спирта 39%, пластификатора 4%, воды 25% или II 89%, III 7%, изопропилового спирта 2%, воды 2%. Л. П.

23858. Внедрение перхлорвинилового клея для крепления низа обуви на Харьковской 5-й обувной фабрике. С т ы ч и н с к и й Л. П., Науч. зап. Харьковск. ин-та сов. торговли, 1955, № 4, 239—245

Даны сравнительные испытания перхлорвинилового и нитроцеллюлозного клея, которые показали, что перхлорвиниловый клей дает прочность крепления выше (на 34%), дает более эластичную склейку, быстрей высыхает и дешевле. И. Э.

23859. Процесс склеивания. К а с с е л м а н (Production gluing. C a s s e l m a n R a l p h), J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, 3, № 5, 32—34, 214, 216 (англ.)

Даны практич. советы по технике склеивания фанеры синтетич. клеями, в частности, рекомендуется расход клея 220—240 *кг* на 1000 *м*² при однократном покрытии; время сборки после нанесения клея не более 12 мин.; давление ~15 *кг/см*² (за исключением случаев применения дерева очень мягких пород). Пакеты фанеры должны держаться под давлением $\geqslant$6 час. при 38—43°. При горячем прессовании должны применяться быстро отверждающиеся клеи, быстрая сборка, умеренный по толщине и равномерный слой клея, короткое время выдержки под прессом при 115—118°. Процесс склейки должен контролироваться. С. Ш.

23860. Старение поливинилхлоридных пластикатов и кабельных оболочек в атмосферных условиях. К о р о б к о в П. А., Информ. техн. сб. М-ва электрост. и электропром-сти СССР, 1954, № 57, 3—11

На основании экспериментов по длительному атмосферному старению (С) пластикатов и кабельных оболочек выведены приближенные расчеты периодов С кабельных оболочек. При рассмотрении процессов С учитывалось только влияние двух основных факторов тепла и света. Кроме атмосферного С проводилось также искусств. С в приборе с дуговым облучателем (везерометре) со светофильтром из увиолевого стекла. Степень С кабельных пластикатов определялась по изменению их относительных удлинений. Для вывода коэфф. пропорциональности ε между ускоренным и атмосферным С рекомендуется сопоставлять времена потери пластикатом эластичности на 50%, т. к. пластикаты в это время претерпевают уже достаточно глубокие изменения и процесс дальнейшего их С протекает ускоренно. Между временем ускоренного и атмосферного С существуют определенные соотношения, зависящие от свойств пластиката, условий С, а для естественного С и от климатич. района. Выведены ф-лы расчета времени С пластикатов в зависимости от условий освещения образцов. При расчете времени С кабельных оболочек следует учитывать их удельные поверхности. Сроки С, найденные для различных кабельных оболочек, позволяют ориентироваться при определении срока их службы. Для гибких проводов и кабелей, работающих в полевых условиях, на временной прокладке или подвергающихся многократным деформациям, срок службы оболочки можно принять равным или меньшим, чем время потери эластичности на 50%. В стационарных условиях срок службы оболочек $\geqslant$ периода полного С. Без воздействия света срок С тот же, что и при хранении в темном складе. С. Ш.

23861. Заливочная мастика из «кубовых остатков» для вводов 110 и 35 *кв*. Н е к р а с о в М. М., А н т ы к о в А. П., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1954 (1955), 16, 132—135

Вместо применяемой мастики Э—3 в настоящее время для заполнения бакелитовых вводов рекомендуется мастика на основе кумарон-инденовых смол (КИ), получаемых из «кубовых остатков» коксохим. произва. Неполной отгонкой углеводородов из «кубовых остатков» при 280—290° получают 24,6—27,2% КИ с вязкостью по НИИЛК-у при 20° 2500—5000 сек. и более и т-рой капл. ~27°. Смолы имеют диэлектрич. проницаемость 2—2,5, tg угла диэлектрич. потерь при 50 *гц* 0,02, при 1100 *гц* — 0,0022, пробивное напряжение в стандартном разряднике 35—50 *кв*, морозостойкость ~—40°, дают усадку 2,5—3,0%, хорошо пристают к фарфору и бакелиту. Приводятся физ. свойства КИ полужидкой констистенции. С. Ш.

23862 К. Винипласт. Краткий обзор свойств и методов обработки. Ред. С. В. Ш у ц к и й. Л., Госхимиздат, 1955, 36 стр., илл., 90 к.

Дополнение к кн. С. В. Шуцкого и В. С Пуркина «Винипласт» (РЖХим, 1954, 15552).

23863 Д. Улучшение свойств новолачных смол и фенопластов методом окисления. Огнева Н. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

23864 П. Получение продуктов полимеризации (Process for the production of polymerization products) [Heraeus Ges., W. C., and Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Vorm. Roessler]. Англ. пат. 710534, 16.06.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2912, 297 (англ.)]

Для ускорения процесса полимеризации в окислительно-восстановительную систему вводится до 20% (от веса реагентов) одноатомного спирта. Ю. В.

23865 П. Полимеризация в суспензии (Suspension polymerisation process) [Petrocarbon Ltd]. Австрал. пат. 156513, 3.06.54

При полимеризации ненасыщ. соединений, содержащих группу $CH_2 = C<$(напр., при полимеризации стирола, или при получении его сополимеров) в качестве стабилизатора дисперсии, применяется нейтр. оксалат Ca. А. Ж.

23866 П. Элементы крепления для упрочнения бетона. Берри (Spacer members for the reinforcement of reinforced concrete. Berry F. W.). Англ. пат. 715563, 15.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 558 (англ.)]

Элементы крепления состоят из поливинилхлорида, полиэтилена или полистирола и представляют собой диск, имеющий щель, идущую от края до центрального отверстия. Края щели достаточно упруги и позволяют вставлять через нее в центральное отверстие армирующий стержень. Б. К.

23867 П. Процесс полимеризации этилена (Ethylene polymerization process) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Англ. пат. 721678, 12.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33 № 4, 149 (англ.)]

Этилен полимеризуется при 40° под давл. 1000 *атм* в присутствии третичного бутанола, эмульгатора и катализатора. Катализатор содержит перекись (0,0001—0,01 ч. на 1 ч. этилена), ионы поливалентного металла, находящегося в низшей степени валентности (напр. Fe^{2+}), и восстановитель — *l*-аскорбиновую к-ту. Образующийся полимер имеет большой мол. вес и высокую плотность. З. И.

23868 П. Полимеризация этилена в присутствии катализатора, состоящего из окиси металла VIa группы и карбида щелочно-земельного металла. Силиг (Ethylene polymerization with catalyst composed of a group VIa metal oxide and an alkaline earth carbide. Seelig Herman S.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2710854, 14.06.55

Этилен полимеризуется в присутствии карбида Ca, Sr или Ba и окиси металла VIa группы периодической системы при ~100—350°. Получаемый полимер имеет мол. в. ≥300. А. Ж.

23869 П. Способ увеличения прочности на надрыв пластических пленок. Бейли, Пинский, Рибер (Method for increasing the tear resistance of plastic film. Bailey James, Pinsky Jules, Reber Clarence G.) [Plax Corp.]. Канад. пат. 505209, 17.08.54

Способ изготовления пленок из полиэтилена путем шприцевания отличается тем, что пленка, выходящая из пресса, охлаждается до ~96° (или нагревается до этой т-ры, если пленка была изготовлена ранее), выдерживается при 65—96°, растягивается на 50—100% и охлаждается в растянутом состоянии. Б. К.

23870 П. Пробки для бутылок. Джэксон (Stoppers for bottles. Jackson J. M.), [Metal Box Co. Ltd.]. Англ. пат. 703677, 10.02.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 5, 202 (англ.)]

Пустотелая пробка из полиэтилена для бутылок, обычно закрывающихся корковой пробкой, отливается по соответствующей форме и плотно входит в горлышко бутылки. Имеет металлич. или полиэтиленовую загнутую головку для облегчения вытаскивания пробки. Н. П.

23871 П. Алкенилгидроперекиси алкилов в качестве катализаторов полимеризации. Рейнолдс, Унклац, Кеннеди (Alkenyl hydroperoxymethanes as polymerization catalysts. Reynolds Wiliam B., Wicklatz John E., Kennedy Thomas J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2668163, 2.02.54

Твердый полимер получают полимеризацией диолефина с сопряженными двойными связями при т-ре <10° в водн. эмульсии в присутствии восстановителя и органич. гидроперекиси, образующейся при окислении 5-(4-изопропилфенил)-2-пентена свободным кислородом. М. Л.

23872 П. Процесс полимеризации стирола. Шасман (Process for the polymerization of styrene. Shusman Tevis) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2675362, 13.04.54

Процесс блочной полимеризации стирола состоит в том, что 0—0,03 ч. диалкилперекиси или алкилового эфира надбензойной или надуксусной к-ты и, соответственно, 0,1—0,6 ч. насыщ. алифатич. к-ты, содержащей 12—20 атомов C, растворяют в 100 ч. стирола и массу нагревают при 85—95° до превращения в полимер 25—30% мономера, после чего в течение 4—5 час. повышают постепенно т-ру до 170—190° и при этой т-ре продолжают нагревание в течение 3—5 час. Я. К.

23873 П. Способ получения производных полистирола. Джонс, Роз (Verfahren zur Herstellung von Polystyrol-Derivaten. Jones Alun Angus, Rose Maurice James) [Monsanto Chemicals Ltd.]. Пат. ФРГ 889694, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7788 (нем.)]

Производные полистирола получаются путем алкилирования полистирола с мол. в. 20 000—150 000 (лучше ~70 000) в присутствии $AlCl_3$ полиизобутиленом, напр. ди-или триизобутиленом, при молярном соотношении изобутилен: элементарное звено полистирола, равном 0,5—1,25 к 1 (лучше 0,75 : 1). В качестве р-рителя используется, напр., хлорбензол, а нитробензол или водн. уксусная к-та используются в качестве модификаторов. Продукт р-ции может применяться для улучшения свойств смазочных масел. М. А.

23874 П. Способ полимеризации галоидзамещенных этиленов и применяемые инициаторы. Янг, Ступс, Томпсон (Process and catalyst for polymerising halogen-substituted ethylenes. Young D. M., Stoops W. N., Thompson B.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 723921, 16.02.55. [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 199 (англ.)]

Частично или полностью галоидированный этилен (или их смеси) полимеризуется в присутствии инициатора полимеризации — перекиси перфторацила, содержащей не менее 3 атомов C и взятой в кол-ве 0,01—0,2 вес. % от мономера. Б. К.

23875 П. Фенилтрифторэтилен и полимеры из него (Phenyltrifluoroethylene and polymers there from) [British Thomson-Houston Co., Ltd.]. Англ. пат. 701983 6.01.54 [Paint Manufact., 1954, 24, № 6, 210 (англ.)]

Продукты, пригодные в качестве покрытий, клеев, пресскомпозиций и т. п., получаются пропусканием смеси паров бензола и хлортрифторэтилена через реакционную зону при 350—700° в присутствии BF_3 в качестве катализатора. Я. К.

23876 П. Формование удлиненных изделий из политетрафторэтилена (Moulding elongated shapes from polytetrafluoroethylene) [Polymer Corp.]. Англ. пат.

721705, 12.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 156 (англ.)]

Стержни из порошкообразного полимера прессуются при возвратно-поступательном перемещении плунжера в формующей трубе, которая нагревается между загрузочным и разгрузочным концами. Б. К.

23877 П. Способ полимеризации винилхлорида. **Хекмайер, Рейнекке** (Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid. Heckmaier Josef, Reinecke Herbert) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 912507, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10826 (нем.)]

Способ полимеризации винилхлорида в водн. эмульсии с водорастворимыми катализаторами и обычными эмульгаторами (напр., продуктами сульфирования парафиновых углеводородов или спиртов жирного ряда) отличается тем, что полимеризацию проводят в присутствии неполных эфиров жирных к-т и многоатомных спиртов, сульфамидов парафиновых углеводородов или спиртов жирного ряда. Напр., полимеризация в присутствии $C_{16}H_{33}CHOHCH_2SO_3Na$ и моностеарата пентаэритрита приводит к образованию полимера с величиной частиц 0,5—5 μ. Л. П.

23878 П. Полимеризация винилхлорида. Симор (Polymerization of vinyl chloride. Seymour Dexter C.) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 502300, 502305, 502309, 11.05.54

Винилхлорид полимеризуется в водн. дисперсии или эмульсии в присутствии $CHClBr_2$ или $CHBrCl_2$ (пат. 502300), в присутствии бензолсульфохлорида или его монометил- или монобромпроизводных (пат. 502305) или же в присутствии 1,1,1-трибром-2-метилпропан-2-ола (пат. 502309). А. Ж.

23879 П. Способ получения поливинилхлорида, хорошо растворимого в низкокипящих растворителях. Фёр (Verfahren zur Herstellung von in niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln gut löslichem Polyvinylchlorid. Föhr Fritz) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4414, 25.10.54

Технический высокомолекулярный поливинилхлорид (I) растворяют в подходящем р-рителе, осаждают и отфильтровывают высокополимерную фракцию и оставшуюся часть (которая может быть дополнительно расфракционирована) осаждают. Осажденный таким образом I обладает способностью растворяться в низкокипящих р-рителях, напр. в ацетоне (II). Напр., 1 вес. ч. I (условная вязкость 67), нерастворимого в II, растворяют в 25 вес. ч. CS_2 и добавляют 25 вес. ч. II. Р-р осаждают при перемешивании 25 вес. ч. CH_3OH, отфильтровывают осадок и фильтрат вновь осаждают 11 вес. ч. CH_3OH. После отделения осадка фильтрат полностью осаждают в третий раз. Первая фракция (0,65 вес. ч., условная вязкость 74) хорошо растворима в обычных для I р-рителях. Вторая фракция (0,15 вес. ч., условная вязкость 60) растворима в II с конц-ией 30%. Третья фракция (0,20 вес. ч., условная вязкость 40) растворима в II с конц-ией 45%. А. Ж.

23880 П. Композиции из виниловых смол. Бранднер, Хантер (Vinyl resin compositions. Brandner John D., Hunter Robert H.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2711999, 28.06.55

Композиция состоит из виниловой смолы (поливинилхлорид или сополимер винилхлорида не более, чем с 15% винилацетата) и 15—67 вес.% (от смолы) смеси пластификаторов. Один из пластификаторов представляет собой феноксиэтиловый эфир лауриновой или олеиновой к-ты или к-т таллового масла, а также в-во ф-лы $C_6H_5O(C_nH_{2n}O)_xC(=O)R$, где n — целое число равное 2 или 3; $n+x=4$, и группа $-C(=O)R$ — ацильный радикал жирных к-т, содержащих 12—18 атомов С или ацильные радикалы смоляных и жирных к-т таллового масла. Кол-во этого пластификатора составляет 5—25% от смолы ⩽ и 50% общего кол-ва пластификаторов. А. Ж.

23881 П. Пленка на основе сополимера винилиденхлорида, воска, полярного соединения с длинной цепью и карбоната кальция. Хофрихтер (Synthetic flim comprising a vinylidene chloride copolymer, an ester wax, a long-chain polar compounds and calcium carbonate. Hofrichter Charles H., Jr.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2711996, 28.06.55

Прозрачная пленка состоит из сополимера, содержащего 80—94% связанного винилиденхлорида, и имеет в своем составе 0,2—1,0% жирных к-т, содержащих 16—18 атомов С и 0,05—2,0% тонкодисперсного $CaCO_3$. Смазка для композиции содержит (в ч.): 2—10 воска, 2—10 жирной к-ты, имеющей 16—18 атомов С и 0,5—20 тонкодисперсного $CaCO_3$. А. Ж.

23882 П. Шаровидные поплавки и их производство. Гонт (Ball type floats and their manufacture. Gaunt J. W.), [Lawley, Ltd., W. and J.]. Англ. пат. 711750, 7.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 456 (англ.)]

Поплавок представляет две прессованные тонкостенные полусферы из поливинилхлорида, соединенные муфтой с резьбой. Б. К.

23883 П. Полимеризующаяся композиция, содержащая полиаллиловые эфиры. Андерсон (Polymerizable polyallyl ester composition. Anderson Thomas F.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2680722, 8.06.54

Композиция, в результате полимеризации которой образуется материал, обладающий повышенной водостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами, содержит в качестве связующего > 65% (от общего кол-ва связующего) полиаллилового эфира, способного к полимеризации, и ⩾50% (от общего кол-ва наполнителя) каолина, прокаленного при 600—1200°. А. Ж.

23884 П. Способ получения искусственных смол. Кшикалла, Дорнхейм (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Krzikalla Hans, Dornheim Otto) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G]. Пат. ФРГ 900496, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5186 (нем.)]

Искусственные смолы получаются при р-ции антрацена или его производных, реакционноспособных в мезо-положении, с акриловой или метакриловой к-той и многоатомными или высшими одноатомными спиртами или сложными эфирами этих спиртов и указанных к-т. Напр., продукт присоединения антрацена к акриловой к-те (т. пл. 189°) нагревается с пентаэритритом. Подобные продукты получаются также из антрацена и оксидекагидронафтилакрилата. М. А.

23885 П. Способ получения сополимеров акрилонитрила (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymeren des Acrylnitrils) [Monsanto Chemical Co.]. Швейц. пат. 299378, 16.08.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 244 (франц.)]

Способ получения сополимеров акрилонитрила отличается тем, что мономеры вводят в водн. среду, нагреваемую с обратным холодильником, со скоростью, при которой т-ра среды остается практически постоянной. Л. П.

23886 П. Сополимеры акрилонитрила, способные к окрашиванию (Dye-receptive acrylonitrile copolymers) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 155289, 4.03.54

Для придания способности к окрашиванию сополимеры акрилонитрила, содержащие 85—99% связанного акрилонитрила и 1—15% сополимеризующегося с ним третичного аминопроизводного, имеющего ви-

нильную группу в своем составе, обрабатываются органич. галоидопроизводным, атом галоида (Cl, Br, J) которого связан с алифатич. атомом С. Е. Р.

23887 П. Полимерная кальциевая соль (Polymeric calcium salt) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 160900, 17.02.55

Патентуется кальциевая соль частично гидролизованного полимера, содержащего >75 вес.% связанного акрилонитрила или метакрилонитрила. Гидролизованный полимер содержит 24—36% N по отношению к содержанию N в исходном полимере. А. Ж.

23888 П. Растворы полиакрилонитрила в смесях водной азотной кислоты и нитрометана. Хальбиг (Solutions of acrylonitrile polymers in mixtures of aqueous nitric acid and nitromethane. Halbig Paul). Пат. США 2671768, 9.03.54

Патентуются р-ры полиакрилонитрила (содержащего ⩾85 вес.% связанного акрилонитрила) в р-рителе, состоящем (в %) из 5—85 нитрометана и 95—15 водн. азотной к-ты, содержащей 55—75% HNO_3. Я. К.

23889 П. Эмульсионная полимеризация винилиденовых соединений в присутствии тризамещенных гидроперекисей метанов, имеющих от 10 до 30 атомов С. Рейнолдс, Уиклац, Кеннеди (Emulsion polymerization of vinylidene compounds in the presence of trisubstituted hydroperoxymethanes having 10 to 30 carbon atoms. Reynold William B., Wicklatz John E., Kennedy Thomas J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2665269, 5.01.54

Эмульсионная полимеризация смеси, содержащей в основном 1,3-бутадиен и меньшее кол-во стирола, проводится при pH водн. эмульсии между 9 и 12 и в качестве катализатора используется смесь, состоящая из 0,1—10 ммолей диметил-(*трет*-бутилфенил)-гидроперекиси метана с 0,02—5 ч. тетраэтиленпентамина, на 100 вес. ч. мономерной смеси. И. Х.

23890 П. Способ производства высококонцентрированных эмульсий сополимеров винилхлорида и винилацетата (Procédé de fabrication d'émulsions trés concentrées de copolyméres de chlorure du vinyle et d'acétate de vinyle) [Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1073272, 21.09.54 [Chemie et industrie, 1955, **73**, № 5, 967 (франц.)]

Эмульсии сополимеров винилхлорида и винилацетата с конц-ией 40—60% получаются полимеризацией мономеров в эмульсии с мылами в качестве эмульгатора в присутствии растворимых в воде катализаторов и небольшого кол-ва (0,01—0,3%) малеиновой к-ты. Я. К.

23891 П. Сополимеры винилиденхлорида, винилхлорида и алкилакрилатов и латексы из них. Осборн (Tripolymers of vinylidene chloride, vinyl chloride and alkyl acrylates and latices thereof. Osborne Edward B.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 507571, 23.11.54

Композиция состоит из трехкомпонентного сополимера, полученного полимеризацией смеси, состоящей из 75—90 вес.% винилиденхлорида, 5—15% винилхлорида и 5—15% алкилакрилата, имеющего <8 атомов С, напр. метил- или этилакрилата. Ю. В.

23892 П. Способ катализирования полимеризации с использованием жидкой эмульсии нерастворимого в воде катализатора. Робинсон (Process of catalyzing a polymerization reaction utilizing a liquid water-insoluble catalyst emulsion. Robinson Jack D.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2698311, 28.12.54

Эмульсия, состоящая из воды, эмульгирующего агента и третичного бутилпербензоата механически диспергируется в водн. эмульсии, которая содержит полиэфир многоатомного спирта и ненасыщ. многоосновной к-ты олефинового ряда и в-во с т. кип. ⩾60°, содержащее группу $CH_2{=}C<$. При испарении воды из полученной эмульсии образуется смесь, содержащая катализатор, которая отверждается при дальнейшем нагревании. С. Б.

23893 П. Способ получения нерастворимых полимеров пространственной структуры, содержащих сложноэфирные группы. Клейнер, Байер, Таубе, Бреме (Verfahren zur Vernetzung und zum Unlöslichmachen Estergruppen-haltiger Polymerisatkunststoffe. Kleiner Helmut, Bayer Otto, Taube Karl, Brehme Walter). [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 897477, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3814—3815 (нем.)]

Растворимые и плавкие полимеры, содержащие сложноэфирные группы и частично замещенные аминогруппы, напр., полимеры эфиров акриловой, метакриловой, фумаровой или малеиновой к-ты или их сополимеры с винилхлоридом, стиролом, или бутадиеном, для превращения в нерастворимую форму обрабатывают ди- или полифункциональными соединениями, способными реагировать с аминогруппами, в частности, соединениями, отщепляющими полиизоцианат, напр. с *бис*-фенилуретанами или продуктами присоединения 1 моля диизоцианата и 2 молей 1,3-дикетона (эфира ацетоуксусной или малоновой к-ты). Так, 20 *г* продукта р-ции изобутиламинопропиламина с полибутилакрилатом (N=3,7%) растворяют с добавкой 4 *мл* CH_3COOH, полученным р-ром пропитывают ткань из штапельного волокна, высушивают, обрабатывают 1%-ным р-ром гексаметилендиизоцианата в CCl_4 и нагревают 15 мин. при 90°. Я. К.

23894 П. Композиции из полиакрилонитрила и гидролизованных сополимеров винилацетата. Колдуэлл (Mixtures comprising acrylonitrile polymers with hydrolyzed interpolymers of vinyl acetate. Caldwell John R.), [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2682519, 29.06.54

Композиция состоит из 60—90 вес. ч. полиакрилонитрила и 10—40 вес. ч. гидролизованного сополимера винилацетата, содержащего в связанном виде 25—49 вес.% винилового спирта и 51—75 вес.% метилакрилата, диметилмалеината или изопропенилацетата. Композиция может также состоять из смеси 60—90 вес. ч. сополимера, содержащего в связанном виде 75—95 вес.% акрилонитрила и 5—25 вес.% изопропенилацетата или металлилового спирта и 10—40 вес. ч. гидролизованного сополимера винилацетата, содержащего в связанном виде 25—49 вес.% винилового спирта и 51—75 вес.% метилакрилата, диметилмалеината или изопропенилацетата. Ю. В.

23895 П. Способ получения полимеров, содержащих акрилонитрил и эфиры кислот акрилового ряда. Бауэр, Тесмар (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurenitril und Ester der Acrylsäurereihe enthaltenden Kunststoffen. Bauer Walter, Tessmar Klaus) [Röhm und Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 900752, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3813 (нем.)]

Смесь 40—80% акрилонитрила и 20—60% акриловых эфиров низших спиртов полимеризуется в присутствии амида акриловой к-ты или соединений ф-лы $CH_2{=}{=}CHCONHR$ (R — алкил, арил, аралкил,—CONHR или — CH_2NHCOR), взятых в кол-ве до 15% от общего веса полимеризующихся в-в, а также в присутствии других мономеров или неполимеризующихся в-в. Пластмассы на основе этих сополимеров обладают повышенной твердостью, прочностью и теплостойкостью. См. также герм. пат. 701914. Я. К.

23896 П. Сополимеры терпенов с эфирами малеиновой к-ты и касторового масла и моноолефинами. То-

ни (Terpene interpolymers with castor oil maleates and monoolefins. T a w n e y P l i n y O.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 507552, 23.11.54

Смесь 6—120 молей циклич. терпенового углеводорода (терпентина), 1 моля эфира (кислотное число 30—100) касторового масла и малеиновой к-ты (или ее гомологов) и 0,5—20 молей стирола нагревают от 25 до 120° в присутствии 0,1—10 вес.% (от реагентов) органич. перекисного инициатора. При этом образуется плавкий растворимый продукт. М. К.

23897 П. Производство полиацетальдегидов (Manufacture of polyacetaldehydes) [Soc. Français Duco]. Англ. пат. 696105, 26.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 4253 (англ.)]

Линейные полимеры ацетальдегида с мол. в. 800000—3000000 получаются при процессе, который регулируется скоростью замерзания CH_3CHO и конц-ней катализатора. Так, полимеризацию CH_3CHO катализируют некоторыми перекисями (надуксусной к-той) или в-вом, получаемым действием O_2 на CH_3CHO при т-ре, близкой к его т-ре плавления (—123,1°). Я. К.

23898 П. Эпоксидные смолы. Г р и н л и (Epoxide resins. G r e e n l e e S y l w a n O w e n) [Devoe and Raynolds Co., Inc.]. Пат. США 2698315, 28.12.54

Процесс получения комплексных эпоксидных смол состоит во взаимодействии дифенола с избытком хлоргидрина (эпихлоргидрин и дихлоргидрин глицерина) при соотношении хлоргидрина к дифенолу большем, чем 1 : 1, но не более 2 : 1, в присутствии едкой щелочи; р-ция длится до получения твердого продукта, нерастворимого в воде. И. Р.

23899 П. Композиции, содержащие триаллилцианурат и эпоксидную смолу. С к и ф ф, Ф и н х о л т (Ethoxyline-triallyl cyanurate resinous compositions. S k i f f R u s e l l A., F i n h o l t R o b e r t W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2707177, 26.04.55

Композиция содержит триаллилцианурат и эпоксидную смолу, представляющую собой простой полиэфир, содержащий эпоксигруппы, который является производным многоатомного спирта или фенола, содержащего ⩾2 фенольных OH-групп. А. Ж.

23900 П. Стабилизированные термореактивные композиции. А н д е р с о н (Stabilized thermosetting compositions. A n d e r s o n T h o m a s F.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Канад. пат. 499712, 2.02.54

Стабилизированная термореактивная композиция содержит: полимеризующуюся ненасыщ. алкидную смолу, молекула которой имеет несколько способных к полимеризации — CO — CH = CH — CO — групп; катализатор (органич. перекиси или озониды); в-во, стабилизирующее композицию при ∼20° без пропорционального понижения отверждаемости композиции. Стабилизаторами могут быть 1-арилазонафтолсульфоновые к-ты, сульфированные только в арилазорадикале, которые могут также иметь OH-группу в положении 2, как напр. 1-(4-сульфофенилазо)-2-нафтол или соли этих к-т и щел.-зем. металлов. В молекуле стабилизатора должно быть не более одного атома O, связанного с атомом N, соединенным с ядром, а имеющиеся в качестве заместителей атомы галоидов должны иметь ат. в. >35. Ю. В.

23901 П. Алкидные смолы на основе полиалкилполиатомных спиртов. У и т к о ф ф, Р о ч (Alkyd resins made from polyalkylpolyalcohols. W i t t c o f f H a r o l d, R o a c h J o h n R.) [General mills, Inc.]. Канад. пат. 500164, 23.02.54

Модифицированная алкидная смола представляет продукт р-ции многоосновной карбоновой к-ты (напр. фталевой), жирной к-ты соевого масла и неперегоняемого полимерного многоатомного спирта, имеющего пространственную структуру. Многоатомный спирт получается в результате конденсации в щел. среде 0,5—2 молей дихлоргидрина глицерина с 1 молем глицерина или пентаэритрита. Б. К.

23902 П. Полиэфиры, содержащие алюминий. (Aluminium-containing polyesters) [Chemische Werke Albert]. Австрал. пат. 160994, 24.02.55

Процесс получения алюминийсодержащих полиэфирных смол состоит во взаимодействии алкоголята алюминия с маслоподобными или смолообразными полиэфирами на основе продуктов конденсации многоатомных спиртов и высших одноосновных и (или) многоосновных карбоновых к-т или их ангидридов. Полиэфирные смолы содержат в своем составе свободные гидроксильные группы. А. Ж.

23903 П. Процесс производства клеенки. Х е р б е р т с (Procédé de fabrication de toiles cirées. H e r b e r t s O. L.) [Kurt Herberts und Co.]. Франц. пат. 1037318, 16.09.53 [Chimie et industrie 1953, **70**, № 5, 936 (франц.)]

На подложку наносят поливинилацетатную эмульсию, которую покрывают сверху связующим, содержащим масло, стирол и алкидностирольную смолу. Б. Б.

23904 П. Способ получения смолоподобных продуктов конденсации из жирноароматических кетонов и альдегидов. Г е й л е н к и р х е н, Х а м м а н (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus fettaromatischen Ketonen und Aldehyden. G e i l e n k i r c h e n W i l l i, H a m m a n K a r l) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 897484, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3578 (нем.)]

Смолы образуются при конденсации 1 моля кетона менее, чем с 1 молем (напр., 0,05—0,5 моля) альдегида в присутствии щел. агента. Так, к смеси (в ч.) 300 CH_3OH, 105 KOH и 23 параформальдегида добавляют в течение 30 мин. 360 ч. ацетофенона и после образования смолы с т. размягч. 65° немедленно подкисляют, отгоняют с паром и высушивают в вакууме при 220—230°, полученная смола окрашена в светлобурый цвет, прозрачна и совместима с льняным маслом. Получаемые по этому способу смолы растворимы также в бензине. Я. К.

23905 П. Получение вязких растворов и термореактивных смол из метилолфенолов (Process for preparing viscous solutions and thermoset resins from methylolphenols) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Англ. пат. 717268, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, i811 (англ.)]

Фенол, содержащий ⩽20% воды, нагревается с 4—10 молями 58—65%-ного водн. р-ра формальдегида при 60—100° (предпочтительно при 80—95°) и pH 7—9,5 (лучше 7,5—8,5) до содержания свободного формальдегида <30%, затем смесь охлаждается до т-ры <30° и pH доводится до 4,5—6,8 (или 5,6—6,5). Получается прозрачный стабильный р-р, который в любое время может быть подвергнут дальнейшей полимеризации нагреванием при 70—100° и pH 7—9,5; при последующем нагревании с мочевиной при 120—175° получается термореактивная смола. Преждевременная полимеризация формальдегида перед применением устраняется поддерживанием т-ры 80°. С. Ш.

23906 П. Композиция и способ ее получения. Ф а л к (Composition and method of making same. F a l c k R i c h a r d) [Marianne Falck and Aaron S. Epstein]. Пат. США 2692252, 19.10.54

Гидроокись щел.-зем. металла, серу и плавкую фенолальдегидную смолу смешивают в водн. среде до образования растворимого продукта, после чего р-р обрабатывают CO_2 или соединениями, содержащими CO_2, и выпавший нерастворимый продукт отделяют от р-ра. Фенолальдегидная смола получается при взаимодейст-

вии CH_2O (или соединений, образующих CH_2O) с фенолом, крезолом или ксиленолом. А. Ж.

23907 П. **Способ получения синтетических смол из буроугольных фенольных масел.** Хессен (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen aus von Braunkohlen herstammenden Phenolölen. Hessen Richard) [Süd-West-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 904470, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 31, 7067 (нем.)]

Освобожденную от пирокатехина и (предпочтительно) от осмоленных в-в буроугольную фенольную фракцию с т. кип. >250° конденсируют в кислой или щел. среде с альдегидами, в частности с CH_2O. Можно также конденсировать с CH_2O фракцию, освобожденную дробной перегонкой от пирокатехина, но содержащую осмоленные в процессе перегонки остатки. Получаемые смолы пригодны для изготовления пресскомпозиций, слоистых материалов на бумажной основе и лаков. Я. К.

23908 П. **Синтетическое связующее для формовочного песка.** Касима (Synthetic-resin binding agent for molding sand. Kashima Jiro) [Oriental High Pressure Industries Co.]. Япон. пат. 5448, 21.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11283 (англ.)]

Раствор 953 *г* HCHO обрабатывается 3 *мл* 10%-ного NaOH и 160 *мл* 22%-ного NH_4OH до pH 6,8; смесь нагревается 1 час при 85—93° с 80 *г* мочевины и 60 *г* C_6H_5OH до снижения pH до 4,6, охлаждается, нейтрализуется 10%-ным NaOH и концентрируется под вакуумом. Смола (3 вес.%) смешивается с формовочным песком и нагревается в течение 1,5 часа при 180° с образованием материала, обладающего пределом прочности при растяжении 49,1 *кГ/см*². Б. К.

23909 П. **Сополимеры алкилированного (оксиметил)-меламина с мочевиной или тиомочевиной, растворимые в воде.** Симидзу (Water-soluble copolymers of alkylated (hydroxymethyl)-melamine, urea, or thiourea. Schimizu Akira) [Bureau of Industrial Technics]. Япон. пат. 5026, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11113 (англ.)]

К смеси, состоящей (в ч.) из 560 37,8%-ного формалина (слегка подщелоченного NaOH), 253 97% ного CH_3OH и 126 меламина, нагретой до 80°, добавляется в течение 40 мин. 120 ч. мочевины или тиомочевины. Щел. продукт охлаждается, фильтруется и фильтрат упаривается в вакууме до образования сиропообразного сополимера. Проведение указанной р-ции с C_3H_7OH или с C_4H_9OH приводит к образованию пропилированного или бутилированного сополимера. А. Д.

23910 П. **Этерифицированные меламиноформальдегидные смолы** (Etherified melamine formaldehyde resins) [Beck, Koller and Co.]. Австрал. пат. 162378, 21.04.55

Этерифицированную меламиноформальдегидную смолу получают конденсацией в первой стадии меламина с водн. р-рами CH_2O или в-ва, выделяющего CH_2O в присутствии щел. катализатора (гидроокиси Ca, Ba или Sr), и во второй стадии полученный продукт конденсируют с алифатич. спиртом, имеющим в молекуле 3—5 атомов C, в присутствии кислого катализатора, полученного пропусканием тока CO_2 в реакционную смесь. Ю. В.

23911 П. **Аминотриазинальдегидные смолы** (Aminotriazine aldehyde resins) [British Industrial Plastics Ltd]. Австрал. пат. 156012, 29.04.54

Способ получения водорастворимых аминотриазинальдегидных смол состоит во взаимодействии гидрофобной аминотриазинальдегидной смолы с сульфитом щел. металла в щел. среде. Получаемые продукты применяются в качестве клеев и для обработки кожи, ткани, бумаги. А. Ж.

23912 П. **Способ получения термореактивных и стойких в отношении кофейных пятен изделий из формовочных или прессовочных композиций** (Verfahren zur Herstellung von hitzehärtbaren, zu kaffeefleckenbeständigen Gegenständen verform-oder verpreßbaren Harzmassen) [Ciba A.-G.]. Австр. пат. 175702, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3818—3819 (нем.)]

Меламин, бензогуанамин и CH_2O конденсируют в таком колич. соотношении, чтобы в продукте р-ции мол. соотношение бензогуанамин: меламин ≅ 1 : 3,3—2 : 1 (напр., 1 : 1,6), а молекулярное соотношение (бензогуанамин+меламин): CH_2O ≅ 1 : 1,5—1 : 2,1 (напр., 1 : 1,5). Так, смесь (в ч.) 184 бензогуанамина, 192 меламина и 335 37%-ного водн. р-ра CH_2O обрабатывают NaOH до pH 6,2—6,6, нагревают в течение 25—35 мин. до 97° и продолжают нагревание до тех пор, пока смола не станет гидрофобной (90—120 мин.), после чего смолу медленно охлаждают до 60—65°, смешивают с 289 ч. 60%-ного водн. C_4H_9OH, фильтруют, смешивают с α-целлюлозой и высушивают. 100 ч. сухого продукта смешивают 16—18 час. в шаровой мельнице с 0,25 ч. фталевого ангидрида и 0,75 ч. стеарата Zn и прессуют 2—20 мин. при 150° и 245 *кГ/см*². Материал применяется для изготовления посуды, пуговиц и подобных изделий. Я. К.

23913 П. **Способ получения полиамидов** (Procédé pour la fabrication de produits de condensation en partant de polyamides) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1043591, 17.06.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 46, 144 (франц.)]

Для повышения устойчивости полиамидов к действию тепла и холода, а также для улучшения эластичности и водостойкости конденсацию капролактама (или C-метилкапролактама, соли гексаметилендиамина и адипиновой или себациновой к-т) проводят в присутствии алкоксиметиламидов одноосновных к-т (напр., метокси- или этоксиметиламидов уксусной, пропионовой или масляной к-т), двуосновных к-т (малоновой, янтарной, адипиновой) или в присутствии этилового или бутилового эфира N-метоксиметилкарбаминовой к-ты. Конденсация проводится при 80—200° (лучше при 140—160°). Возможно применение кислых агентов — щавелевой, фосфорной, малоновой или янтарной к-ты. Ю. В.

23914 П. **Способ и аппарат для синтеза полиамидов** (Procédé et appareil pour la synthése de polyamides). [Perfogit Società per Azioni]. Франц. пат. 1073143, 20.09.54 [Chimie et industrie 1955, 73, № 6, 1202 (франц.)]

Для получения высокополимеров из лактамов (в частности, из капролактама) их нагревают в присутствии воды при т-ре <200° и нормальном давлении, и продукты р-ции нагревают затем при т-ре полимеризации, удаляя воду и не добавляя никаких других в-в, кроме мономерного лактама. Я. К.

23915 П. **Способ переработки отходов полиамидов.** Домин (Verfahren zur Aufarbeitung von Polyamidabfällen. Domin Bernhard). Пат. ГДР 7994, 8.10.54

Способ переработки отходов полиамида в зернистую массу, используемую для литья под давлением, отличается тем, что отходы нагреваются в закрытом сосуде с р-рителями (которые при нормальной т-ре и давлении не являются р-рителями полиамидов) до образования р-ра, при охлаждении которого полиамид осаждается в виде зернистой массы. Напр., 40 ч. отходов перлона нагреваются до 175° с 15 ч. спирта и 45 ч. воды в закрытом сосуде до образования р-ра. После охлаждения получают зернистую массу, которая легко измельчается в размягченном состоянии и может быть применена для литья под давлением. В качестве р-рителей применяются преимущественно одноатомные спирты, кетоны, их смеси с водой и хлорированными углеводородами. П. Ч.

23916 П. Прессованные изделия из полиамида. Эгути и др. (Molded polyamide-resin products. Eguchi Kanemitsu et al.), Япон. пат. 4634, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11109 (англ.)]

Полиамидная смола смешивается с парафином, сложным эфиром высшей жирной к-ты и(или) хлорированным нафталином, а также графитом (или С), после чего прессуется при нагревании. А. Ж.

23917 П. Получение высокомолекулярных продуктов конденсации. Штейнбрун (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Kondensationsprodukte. Steinbrunn Gustav) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 897481, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 20, 4500 (нем.)]

Способ получения полимеров по пат. ФРГ 889979 РЖХим, 1955, 41886) отличается тем, что конденсацию проводят в присутствии воды. Так, водн. р-р гексаметилендиамина обрабатывают при 0—5° р-ром хлорангидрида ε-изоцианатокапроновой к-ты в CH_2Cl_2 и NaOH; крупнозернистый осадок имеет т. размягч. 212—230°. Я. К.

23918 П. Способ получения синтетических линейных высокополимеров. Бок, Мольденхауэр (Verfahren zur Herstellung von synthetischen, linearen Hochpolymeren. Bock Helmut, Moldenhauer Otto) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 899259, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3815—3816 (нем.)]

Карбаминовокислые эфиры алифатич. насыщ. оксикислот, их NH_4-соли или другие производные конденсируют при т-ре >180° с примерно эквивалентным кол-вом алифатич. насыщ. диаминов (с одним или двумя атомами Н при каждом атоме N), их солей или амидов. Напр., карбаминовокислый эфир оксикапроновой к-ты нагревают с гексаметилендиамином до 260° в отсутствии O_2. Продукты могут после соответствующих добавок находить применение в текстильной пром-сти, для произв-ва пленок или клеев. Я. К.

23919 П. Способ получения линейных продуктов поликонденсации. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearen Polykondensationsprodukten. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5370, 20.10.54

Способ получения линейных полимеров, содержащих в основной цепи амидные группы, отличается тем, что дифункциональные соединения, содержащие гидроксильные, сульфгидрильные или первичные и вторичные аминогруппы (или смеси таких соединений), взаимодействуют с примерно эквивалентным кол-вом S-эфиров монотиокарбаминовых к-т в присутствии или отсутствии катализаторов и р-рителей. В качестве исходных компонентов могут применяться также в-ва, содержащие третичный атом N в молекуле. Для получения полимеров используются: S-этиловые эфиры 1,6-гексан-*бис*-монотиокарбаминовой к-ты, 1,4-бутан-*бис*-монотиокарбаминовой к-ты и 1,4-циклогексан-*бис*-монотиокарбаминовой к-ты; в-ва, одновременно содержащие в молекуле реагирующие между собой функциональные группы, напр. S-метиловый эфир 5-оксиамил-1-монотиокарбаминовой к-ты, двухатомные спирты (1,6-гександиол), N,N'-ди-(5-оксиамил)-гексаметилендисульфамид, аминоспирты (N-изопропил-5-аминопентан-1-ол), диамины с третичным атомом N (N-метил-N-ди-(-3-аминопропил)-амин и подобные соединения. В качестве катализаторов используются гликолят K или α-пирролидон-натрий, а в качестве р-рителей — N-метил-α-пирролидон. Напр., 1 моль S-этилового эфира 5-оксиамил-1-монотиокарбаминовой к-ты постепенно нагревают от 120 до 180° в токе N_2 в присутствии 0,005 моля α-пирролидон-натрия. После окончания выделения меркаптана снижают давление до 10 *мм* рт. ст., медленно повышают т-ру до 200° и выдерживают при этой т-ре 3 часа. Образуется тягучая смола (т. пл. 147°), твердая и эластичная в холодном состоянии и способная ориентироваться при вытяжке. В другом случае S-монометиловый эфир монотиохлормуравьиной к-ты обрабатывается N-метил-N-ди-(3-аминопропил)-амином с образованием S-метилового эфира соответствующей *бис*-монотиокарбаминовой к-ты. 3 моля этого эфира, 2 моля S-метилового эфира гексаметилен-*бис*-монотиокарбаминовой к-ты и 5 молей 1,6-гександиола конденсируются вышеописанным способом. Образующийся полиуретан, содержащий третичный атом N, растворим в горячей воде в виде уксуснокислой соли. 12%-ный водн. р-р этой соли при охлаждении образует твердый эластичный гель. А. Ж.

23920 П. Способ этерификации поверхности (полимерной) двуокиси кремния, содержащей активные гидроксильные группы. Брог (Method of esterifying the surface of a silica substrate having a reactive silanol surface. Broge Edward C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680696, 8.06.54

Для получения гидрофобной SiO_2 исходную гидрофильную мелкодисперсную SiO_2, имеющую уд. поверхность >1 $м^2/г$ и содержащую на поверхности активные ОН-группы, нагревают при 270—375° и давл. 140 1400 *ат* в автоклаве в присутствии смеси, содержащей спирт и воду, взятых в соотношении соответственно от 2,33 до 19 к 1. Смесь в отсутствие спирта имеет pH 4,5—7,5. В качестве спиртов используются первичные и вторичные одноатомные спирты, содержащие 2—18 атомов С. По завершении процесса давление сбрасывается и пары выпускаются из системы. А. Ж.

23921 П. Получение эфиров ортокремневой кислоты. Тригс (Production of organic silicates. Triggs W. W.) [Pierce Foundation J. B.)]. Англ. пат. 713881, 18.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2780 (англ.)]

Эфиры ортокремневой и поликремневых к-т образуются при взаимодействии $SiCl_4$ со спиртами и (или) фенолами в жидкой фазе в присутствии силикагеля, активированного угля (I), фуллеровой земли или активных глин. К 4,3 моля фенола в присутствии I(0,75 вес.% от образующегося тетрафеноксисилана) добавляется при 45—50° 1 моль $SiCl_4$ в течение 1,5 часа. Смесь кипятится при 190° в течение 17 час., избыток фенола отгоняется под вакуумом, в смесь вводится 1 моль *о*-фенилфенола, и выделившийся в эквивалентном кол-ве фенол вновь отгоняется, после чего из готового продукта удаляется I. Смешанный эфир, полученный в присутствии I, менее окрашен, обладает лучшей термостойкостью и устойчивостью к гидролизу и имеет более низкую вязкость. А. Ж.

23922 П. Способ получения водных эмульсий полисилоксанов. Штамм, Аренс (Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Emulsionen von Polysiloxanen. Stamm Hellmuth, Arens Hugo) [Th. Goldschmidt. A.-G.]. Пат. ФРГ 900018, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5407 (нем.)]

В соответствие с пат. ФРГ 894771 (см. РЖХим, 1956, 5297) предлагается растворять полисилоксаны в смеси спиртов и аминоспиртов, в данном случае при добавлении кетонов и в присутствии небольших кол-в олеиновой к-ты, после чего они эмульгируются в воде. М. Х.

23923 П. Катализатор отверждения для полиорганосилоксановых смол. Роули (Curing catalyst for polysiloxane resins. Rowley Robert D.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2676948, 27.04.54

Комозиция состоит из термореактивной смолы, содержащей >1, но <2 органич. радикалов, связанных с атомом Si и содержит катализатор отверждения (0,1—1,2 вес.% от смеси), состоящий (в вес. ч.) из 6—12 карбоната гуанидина, 6—12 растворимой в смоле соли

металла и карбоновой к-ты и 2—6 уксусного ангидрида. А. Ж.

23924 П. Способ получения сополимеров SO_2 с пропиленом и акрилатом. Нейлор (Process for preparing interpolymers of SO_2 with propylene and an acrylate. Naylor Marcus A., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2703793, 8.03.55

Способ получения термостойкого сополимера заключается в полимеризации при 60—90° непрерывно подаваемой в реактор смеси пропилена, SO_2, алкилакрилата (алкильная группа которого содержит 1—2 атома С), тетраметиленсульфона и каталитич. кол-ва α,α'-азо-*бис*-изобутиронитрила. Соотношения компонентов соответствуют ф-ле $(C_3H_6)_1(SO_2)_{1-n}A_n$, где A означает молекулу алкилакрилата и $n = 0{,}25$—$0{,}36$. А. Ж.

23925 П. Эпихлоргидринсульфамидные смолы. Саймонс (Epichlorhydrin-sulfonamide resins. Simons John Kenson) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2671771, 9.03.54

Патентуются быстро отверждающиеся сульфамидные смолы, получаемые конденсацией 0,5—3 молей эпихлоргидрина с дисульфамидом, взятым в кол-ве, эквивалентном 2 *г-атомам* Н, связанным с атомами N сульфамида. Полимеры содержат дисульфамидные группы ф-лы 4,4'-$>NSO_2C_6H_4OC_6H_4SO_2N<$, у которых одна часть свободных валентностей замещена атомами Н, другая часть — радикалами — $CH_2CHOHCH_2Cl$ или —CH_2-$CHCH_2O$ (эпоксидное кольцо), а остальные свободные валентности — радикалами —$CH_2CHOHCH_2$—, связывающими сульфамидные группы. Я. К.

23926 П. Продукты реакции органотитанатов и способ их получения. Кронстейн (Organo-titanate reaction products and methods of preparing same. Kronstein Max). Пат. США 2680723, 8.06.54

Композиция содержит продукт р-ции эфира титановой к-ты и органич. соединения, которое представляет собой сложный эфир многоатомного спирта и жирных к-т, содержащих 10—31 атом С, или же полиорганосилоксановую смолу, содержащую один углеводородный радикал у атома Si. Р-ция проводится в присутствии органич. перекисей при т-ре, достаточной для разложения перекиси с выделением O_2. Продукт р-ции растворим в углеводородных р-рителях и образует стабильн. р-ры. А. Ж.

23927 П. Способ получения искусственных смол. Шленкер (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ГДР 7889, 12.08.54

Искусственные смолы образуются при взаимодействии галогенидов 3-валентных (или с большей валентностью) металлов с таутомерами, образующими кетольные или енольные группы, напр. с эфирами кетокислот или с β-дикетонами, при соотношении не менее 1 моля таутомера на 1 моль металла, с последующей обработкой продукта р-ции молекулярным O_2 и (или) дву- или многоосновными к-тами. В качестве исходных продуктов применяются алкоголяты Al или Ti, $AlCl_3$, а также ацетоуксусный и малоновый эфиры или формилацетофенон. Последующая обработка O_2 может проводиться в присутствии катализаторов окисления и окислителей, напр. перекиси бензоила. Вместо двуосновных к-т можно использовать ангидриды к-т [фталевый ангидрид (I)] или смоляные к-ты (канифоль), высокомолекулярные жирные к-ты, предпочтительно ненасыщ. ряда, или их сложные эфиры, способные к дальнейшей полимеризации. 1000 вес. ч. бутилата Al (т. пл. 101—102°, содержание Al 10,9%) и 530 вес. ч. ацетоуксусного эфира нагревается 3,5 часа с обратным холодильником, после чего летучая часть удаляется при 130—150° под вакуумом или без вакуума при более высокой т-ре. Остаток (масло) нагревается 20—30 час. с перекисью бензоила при 160°. Образуется коричневая термопластичная смола, растворимая в сп., бзл., бутаноле и уайт-спирте. По другому способу остаток (масло) нагревается с I (1 моль I на 1 моль Al), к полученной смоле добавляются жирные к-ты льняного масла (в том же соотношении, как и I), и смесь нагревается до образования высоковязкой смолы. В примерах указано также использование $Ti(OC_4H_9)_4$, $Fe(OC_4H_9)_3$ и $AlCl_3$ для получения аналогичных полимеров. А. Ж.

23928 П. Получение полимерных продуктов конденсации диазосоединений. Севен, Майаширо (Preparation of diazo condensation polymers. Seven Raymond P., Miyashiro James J.), [Ringwood Chemical Corp.]. Пат. США 2679498, 25.05.54

Из смеси, образующейся при взаимодействии солей диазония и CH_2O в присутствии конц. H_2SO_4, обработкой большим кол-вом растворимого в воде алифатич. спирта выделяют продукт конденсации диазония в форме твердого осадка, не содержащего темноокрашенных смолистых побочных продуктов. В. У.

23929 П. Смолы из цианацилгидразидов. Бойд (Cyanoacyl hydrazide resins. Boyd Thomas) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2710851, 2710852, 14.06.55

Термореактивные смолы получаются (пат. 2710852) при р-ции между альдегидами или кетонами и продуктом взаимодействия не менее 1 моля J_2 с 1 молем цианацилгидразида ф-лы $NCC(R)(R')CONHNH_2$, где R и R' — Н, алкил, алкенил, арил или аралкил. По пат. 2710851 термореактивные смолы образуются при нагревании альдегидов или кетонов с указанными цианацилгидразидами с последующим удалением воды и непрореагировавших компонентов. Я. К.

23930 П. Изделия из гибких термопластичных брусков. Миллер (Articles made from flexible thermoplastic rod. Miller B. E. M.), [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 694857, 29.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8944 (нем.)]

Ацетилцеллюлозу пластифицируют 30—40% смеси диметилфталата и трифенилфосфата (4 : 1) и формуют бруски сечением 4—10 *мм*², причем одна сторона бруска — вогнутая, а другая — выпуклая. Эти бруски склеивают между собой смесью (в ч.) из 30 ацетона, 30 этилацетата, 20 бензола, 16 этиллактата, 2 диэтилфталата и 6 ацетилцеллюлозы; при этом получают круглые, эллиптические, плоские или с полостью изделия, которые затем сушат. Т. Ч.

23931 П. Стабилизированная пигментированная пресс-композиция на основе ацетобутирата целлюлозы, содержащая *n-трет*-бутилфенол. Де-Крос, Тамблин (Stabilized pigmented cellulose acetate-butyrate molding compositions containing para-tertiary-butyl phenol. De Croes George C., Tamblyn John W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710811, 4.06.55

Пресскомпозиция на основе ацетобутирата целлюлозы, устойчивая против атмосферных воздействий, пигментирована алюминиевым порошком или двуокисью титана и содержит в качестве стабилизатора *n-трет*-бутилфенол. А. Ж.

23932 П. Способ получения пеков с большим содержанием углеводородных смол. Крой (Verfahren zur Herstellung von Pechen mit hohem Gehalt an Gelharzen (CH-Harzen). Croy Friedrich) [Chemische Fabrik Badenia Phillipp Keilmann O. H. C.]. Пат. ГФР 915132, 15.07.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 1, 24 (нем.)]

При т-ре 150—200° к пекам добавляется 2% органич. сульфохлоридов и смесь перемешивается (напр., воздухом) от 10 мин. до 1 часа. Могут применяться *n*-толуолсульфохлорид или нитрохлорбензолсульфохлорид.

Получаемые пеки применяются, напр., для произ-ва электродов. М. А.

23933 П. Пластификатор из левулиновой кислоты. Яхама, Хаяси (Plasticizer from levulinic acid. Yahama Yoshikazu Hayashi Izumi [Ajinomoto Co.]. Япон. пат. 4327, 2.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9748 (англ.)]

Патентуются сложные эфиры левулиновой к-ты и гликолей ф-лы $HO(CH_4)_nOH$ ($n = 4—8$), 1,4-циклогександиола или три- или многоатомных спиртов. З. И.

23934 П. Получение хлорированных производных индана (Process for making chlorinated indan derivatives) [Standard Telephones and Cables, Ltd]. Англ. пат. 704194, 17.01.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 5, 212 (англ.)]

При хлорировании 1,3,3,6-тетраметил-1-(4′-метилфенил)-индана получается дихлорпроизводное, которое является пластификатором для полистирола, поливинилхлорида, простых и сложных эфиров целлюлозы и может применяться как гидравлич. среда и наполнитель для кабелей. См. также англ. пат. 652112. Е. М.

23935 П. Полимеры винилхлорида, пластифицированные ди-2,4,4-триметиламилфталатом. Терк (Vinyl chloride polymers plasticized with di-2,4,4-trimethylpentyl phthalate. Turck Karl Heinrich Walter) [The Distillers Co. Ltd.]. Пат. США 2699434, 11.01.55

Поливинилхлорид пластифицируется ди-2,4,4-триметиламилфталатом, взятым в кол-ве 5—150% от смолы. З. И.

23936 П. Способ получения растворов или паст из хлорированного поливинилхлорида. Тиниус (Verfahren zur Herstellung von Lösungen oder Pasten aus nachchloriertem Polyvinylchlorid. Thinius Kurt) [I. G. Farbenindustrie A.-G.]. Пат. ГФР 888926, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3115—3116 (нем.)]

В качестве р-рителя для хлорированного поливинилхлорида применяются слабоконц. р-ры пластифицирующих в-в в CCl_4, имеющих дипольный момент $\mu \geqslant 2,3$. Содержание пластификатора составляет ~40—100% от полимера. В качестве пластификаторов могут применяться вторичные амины, замещенные у атома N группами CH, NO, NO_2, COH, как, напр., диалкилцианамид, N-нитрозамин, *симм*-диэтилдифенилмочевина, а также камфора и эфиры фталевой к-ты. М. А.

23937 П. Пластифицированные композиции (Plasticized compositions) [Distillers Co., Ltd.]. Англ. пат. 713010, 4.08.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 477 (англ.)]

Диметилфталат и диметилтетрахлорфталат являются хорошими пластификаторами для полимеров и сополимеров винилиденхлорида. Пластифицированные полимеры обладают хорошей светостойкостью. Я. К.

23938 П. Пластификаторы и желатинирующие вещества. Хонольд, Кунце (Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel. Honold Ernst, Kunze Wilhelm) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 902313, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8230 (нем.)]

Пластификаторы и желатинирующие в-ва для поливиниловых соединений, полиамидов и производных целлюлозы состоят из диарил- или аралкилкетонов, как напр. 4-феноксi- или 4-этоксиацетофенон, 4- или 3-метоксибензофенон, 4-ацетилдифенилсульфид. В. П.

23939 П. Растворители, желатинирующие вещества и пластификаторы. Ритмейстер, Эндрес (Lösungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. Rittmeister Wilhelm, Endres Rudolf) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 883640, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5407 (нем.)]

Способ получения р-рителей и пластификаторов для высокополимеров, применяемых в произ-ве пластмасс, состоит в том, что декагидронафталин или его гомологи обрабатываются при повышенной т-ре воздухом или другим кислородсодержащим газом и затем восстанавливаются H_2 при повышенной т-ре под высоким давлением. Получаемые оксисоединения могут быть переведены в простые или сложные эфиры. Я. К.

23940 П. Снижение экстрагируемости диоктилфталатов из пластифицированных поливинилхлоридных композиций. Кауэлл (Reduction of extraction of dioctylphthalates from plasticized vinyl chloride polymer compositions. Cowell Elmer E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2671769, 9.03.54

Патентуются композиции, содержащие (в вес. ч.) 100 поливинилхлорида, 37,5—48 диоктилфталата и 2—12,5 бутилбензилфталата. Я. К.

23941 П. Поливиниловые смолы, пластифицированные триэфирами. Флойд (Polyvinyl resins plasticized with triesters. Floyd Don E.) [General Mills Inc.]. Канад. пат. 506796, 26.10.54

Для пластификации композиции, содержащей поливиниловую смолу, предлагаются соединения ф-лы $R^1C(COOR^2)(COOR^4)CH_2CH_2COOR^3$, где R — замещ. алифатич. углеводородный радикал, содержащий 10—16 атомов C (напр., $C_{10}H_{21}$ или $C_{16}H_{33}$), R^2, R^3 и R^4 — алифатич. или циклоалифатич. углеводородные радикалы, содержащие 1—8 атомов C, напр. циклогексил или этил. С. Ш.

23942 П. *Бис*-карбоновые эфиры гликолей, как пластификаторы для поливинилхлорида. Тришман, Эндер, Рейтер, Фрёзе (*Bis*-carbonic acid esters of glycols as plasticizers for polyvinil chloride. Trieschmann Hans-Georg, Ender Willibald, Reuter Lothar, Froese Waldtraut) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G.]. Пат. 2711997, 28.06.55

Композиция содержит поливинилхлорид, пластифицированный *бис*-карбоновым эфиром гликоля ф-лы $R'OC(=O)(CH_2)_4OC(=O)R''$, где R' и R'' — радикалы хлорзамещенного насыщ. алифатич. спирта, содержащие 4—5 атомов C, причем атомы Cl находятся в γ-положении. А. Ж.

23943 П. Способ получения новых продуктов переэтерификации метилольных производных простых фениловых эфиров (Verfahren zur Herstellung von neuen Verätherugsprodukten von Methylolphenoläthern) [General Electric Co.]. Австр. пат. 178092, 10.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9160—9161 (нем.)]

Продукты переэтерификации 2,4,6-(оксиметил)-1-R-фениловых эфиров (где R — алифатич. циклоалифатич. или арилзамещенный алифатич. радикал, содержащий или не содержащий галоид) или их смесей, образуются при кипячении этих эфиров со спиртом, напр., бутанолом, этиленхлоргидрином или этаноламином. Напр. 15 вес. ч. аллилокси-2,4,6-три-(оксиметил)-бензола, 60 вес. ч. бутанола и 0,3 вес. ч. конц. HCl кипятят в течение 2 час. с обратным холодильником; в этих условиях переэтерифицируется одна оксиметильная группа. Переэтерификация с этиленхлоргидрином дает пластификатор для поливинилхлорида. Н. А.

23944 П. Пластификаторы для высокомолекулярных полиамидов и полиуретанов. Амброс, Хопф, Шнабель (Weichmachungsmittel für Superpolyamide und Superpolyurethane. Ambros Otto, Hopff Heinrich, Schnabel Richard) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 896264, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3816 (нем.)]

Для пластификации полиамидов применяются неполные простые эфиры ароматич. полиоксисоединений, напр., моноэфиры пирокатехина (I), резорцина или гидрохинона, которые могут содержать в органич.

радикалах атомы галоида, OH-группы, карбамидные группы или этерифицированные карбоксильные группы. Так напр., пластификаторами являются моно-ω-хлорбутиловый эфир I (из 1 моля I и 1 моля 1,4-дихлорбутана), бесцветное масло, т. кип. 152—155°/2 *мм*; моно-α-хлорбутиловый эфир I; резорцинмонобензилоый эфир, светложелтое масло, т. кип. 166—170°/1 *мм*; 1,4-ди-(*n*-оксифенокси)-бутан (из 2 молей I и 1 моля 1,4-дихлорбутана), бесцветный кристаллич. воскообразный продукт с т. кип. 218—222°/2 *мм*. Я. К.

23945 П. Способ окрашивания поливиниловых соединений. Фишер (Verfahren zur Färben von Polyvinylverbindungen. Fischer Ernst) [Farbwerke Hoechst A. G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 903859, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6348 (нем.)]

Для окрашивания поливиниловых соединений применяют водонерастворимые моноазокрасители ф-лы I, где X — алкил, алкоксигруппа или галоид; Y — H, алкоксигруппа или галоид; R — алкил, аралкил, арил, который может иметь заместители или гидроароматич. радикал. В качестве примера приводится краситель ф-лы I, где R — C_6H_5, X—OCH_3 и Y — H. М. А.

23946 П. Способ стабилизации высокомолекулярных веществ. Ян, Штарк (Verfahren zur Stabilisierung von hochmolekularen Stoffen. Jahn Alex, Starck Werner) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lücius und Brüning]. Пат. ФРГ 879314, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3813 (нем.)]

Для стабилизации высокомолекулярных в-в, напр. поливинилхлорида и его сополимеров, применяются этилениминопроизводные, атом N которых связан с атомом P по типу амидной связи, напр., триэтилениминофосфиноксид или диэтил- и этоксидиэтилениминофосфиноксид. Я. К.

23947 П. Стабилизаторы для поливинилхлорида. Вильсон (Stabilizers for vinyl chloride resins. Wilson Joseph Edward) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2707178, 26.04.55

Композиция состоит из хлорсодержащей поливиниловой смолы и 0,01—5 вес.% полиэфира на основе продуктов конденсации алифатич. меркаптана и дикарбоновой к-ты, в которой карбоксильные группы соединены углеводородным радикалом. А. Ж.

23948 П. Стабилизация полиамидов против действия тепла. Стаматов (Heat stabilization of polyamides. Stamatoff Gelu Stoeff) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2705227, 29.03.55

Для повышения стойкости против действия тепла, окисления и атмосферных воздействий в полиамиды, имеющие амидные группы в составе основной цепи и содержащие не менее двух атомов C между амидными группами, вводится 0,001—0,03 вес.% меди и не более 5% в-ва, усиливающего действие стабилизатора — хлорида, бромида или иодида Na, K, Mg или NH_4. А. Ж.

23949 П. Стабилизация производных целлюлозы эпоксидными смолами. Томпсон (Cellulose derivatives stabilized with epoxy condensation products. Thompson Mortimer S.), Hercules Powder Co.], Пат. США 2710844, 14.06.55

Повышенная теплостойкость термопластичных пресспорошков из сложных и простых эфиров целлюлозы, содержащих в качестве пластификатора не менее 8 вес.% трихлорэтилфосфата, обеспечивается добавкой ⩾10 вес. % (от пластификатора) смолообразного продукта конденсации эпихлоргидрина и бисфенола, имеющего т. кип. > 177°. Стабилизатор добавляется во время изготовления пресспорошка. А. Ф.

23950 П. Пресскомпозиции. Гейлер (Molding compositions. Gayler Cecil W.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2672456, 16.03.54

Композиция состоит из смеси сополимера акрилонитрила и винилхлорида, 0,5—11,8 вес.% (от сополимера) термореактивного продукта, который при 100—150° взаимодействует с сополимером, образуя поперечные сшивки между цепями, и ингибитора (1,5 вес.% от смолообразующих компонентов), препятствующего преждевременному отверждению термореактивного продукта. Сополимер содержит ∼50—65% винилхлорида и 35—50% акрилонитрила. В качестве термореактивного продукта используются: диаллилфталат, предварительно конденсированная феноло-, меламино- или мочевиноформальдегидная смола; ингибитором служит диалкилированный моноамин, содержащий 1—5 атомов C в алкильном радикале. Б. К.

23951 П. Термопластичные композиции. Сол, Шарп (Thermoplastic compositions. Saul W., Sharp F.) [Semtex, Ltd]. Англ. пат. 722799, 02.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 201 (англ.)]

Порошкообразная композиция изготовляется из мелкораздробленной поливиниловой смолы (поливинилхлорида или его сополимеров) и пластификатора (трикрезилфосфата или дибутилфталата), кол-во которого достаточно для желатинизации композиции при нагревании с образованием на подложке глянцевитой, твердой абразивостойкой поверхности. 100 ч. поливиниловой смолы измельчается вместе с 25—35 ч. жидкого пластификатора без нагревания до получения почти сухого порошка. В композицию могут также вводиться пигменты и наполнители. Композиция может нагреваться при т-ре ниже т-ры желатинизации для абсорбции пластификатора и (или) спекания частиц. Б. К.

23952 П. Процесс получения термопластичных композиций из поливиниларомaтических углеводородов и каучуков (Process for making thermoplastic compositions from resinous polymers of monovinyl aromatic hydrocarbons and rubbers) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 718571, 17.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 58 (англ.)]

Смесь 75—95 вес.% полистирола (или подобного моновиниларoматич. полимера, или сополимера, содержащего не менее 75% стирола с другими алкениларoматич. соединениями), 2—20% НК, GR-S или нитрильного каучука и 1—5% жидкого пластификатора с т-рой кипения >200° механически перемешивается при 140—230°; в смесь затем вводится 0,001—0,25% органич. перекиси, разлагающейся при т-ре >95°, и нагретая смесь пластицируется 3—15 мин. Полученная композиция хорошо формуется и имеет высокую удельную ударную вязкость. С. Ш.

23953 П. Пластическая масса на основе синтетической смолы (Matière plastique à base de resine synthetique) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Франц. пат. 1046531, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10829 (нем.)]

Фенольную смолу типа резола или новолака смешивают с целлюлозной мукой тонкого помола, не содержащей лигнина (напр., с регенерированной целлюлозой, очищенной от примесей щелочью или сульфитом), хлопком или вискозой в качестве наполнителя. Ю. В.

23954 П. Способ получения масс, эластичных в горячем состоянии. Хёйслер (Verfahren zur Herstellung von in heißem Zustand elastischen Massen. Häussler Robert) [Carl Lindström Gesellschaft mit beschränkter Haftung]. Пат. ФРГ 884423, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2283 (нем.)]

Поливинилацетат нагревают при ∼180° с дикарбоновыми к-тами (т. пл. 100 и 150°, напр., с адипиновой, малеиновой, пробковой или фталевой к-той) или их хлорангидридами, после чего массу охлаждают, высу-

шивают и измельчают. Избыток к-ты экстрагируют спиртом. Я. К.

23955 П. Пластические композиции. Ли, Мейсон, Суайр (Plastic compositions. Lee G. R., Mason C. E., Swire W. H.), [B. B. Chemical Co., Ltd]. Англ. пат. 712634, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i672 (англ.)]

Композиции, формуемые при комнатной т-ре ручным способом и сохраняющие свою форму, содержат невысыхающее масло (окисленное касторовое масло) и смолу (только канифоль или в смеси с резинатом кальция), которые составляют 25—45% композиции, и наполнитель (асбест, литопон и гидросиликат магния), насыщенный маслом. Б. К.

23956 П. Способ изготовления плиток для облицовки стен. Ангер, Кирхер (Verfahren zur Herstellung von Wandbekleidungsplatten. Anger Hermann, Kircher Heinrich) [Wilhelm Schuler G. m. b. H., Filterstein-Fabrik]. Пат. ФРГ 897478, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3817 (нем.)]

Плитки различной плотности и конфигурации изготавливаются, напр., из поливинилхлорида, полистирола, различных сополимеров, хлоркаучука и т. п. путем прессования их (после введения соответствующих красителей) при 110—150° и 5 *ат*. На поверхности плиток могут быть выдавлены узоры. Я. К.

23957 П. Способ получения пластин, для изготовления долгоиграющих грампластинок (Verfahren zur Herstellung von Schallplatten, insbesondere von Langspielplatten) [Oskar Czeija Kom.-Ges.]. Австр. пат. 179664, 25.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3267 (нем.)

Способ получения грампластинок на основе непластифицированных виниловых смол—поливинилхлорида или трудно формуемых пластиков (полиакрилатов, полиамидов) отличается тем, что тонкоизмельченную композицию, содержащую при необходимости смазку, красители и стабилизаторы, подвергают равномерной тепловой пластификации и гомогенизации в нагнетательном цилиндре при 145—155° и гомог. массу выдавливают через широкое сопло (поперечник которого в несколько раз превышает толщину грампластинки) в виде горячей ленты, которую немедленно запрессовывают в обогреваемой матрице. Л. П.

23958 П. Органическое стекло (Organisk glas) [Röhm und Haas G. m. b. H.]. Дат. пат. 78776, 24.01.55

Органическое стекло состоит из сополимера метилового эфира метакриловой к-ты с 5—35% мономерных соединений, содержащих ассоциирующие группы и 0,1—10% мономеров, содержащих в молекуле более одной двойной связи; в качестве соединений, содержащих ассоциирующие группы, применяют полимеризующиеся соединения, содержащие карбоксильные, амидные или замещ. амидные группы. Органич. стекло из описанных сополимеров имеет повышенную теплостойкость. Напр., сополимер, полученный полимеризацией смеси 77,5 ч. метилметакрилата, 15 ч. метакриловой к-ты и 7,5 ч. аллилового эфира метакриловой к-ты, имеет теплостойкость по Вика 140°. Увеличение веса пластинок толщиной 5 *мм* после 3 дней пребывания в 96%-ном этаноле составляет 3%. Сополимер нерастворим в ароматич. углеводородах. В качестве полифункциональных соединений можно также применять метакриловые эфиры гликоля и глицерина или метилен-*бис*-метакриламид. К. Г.

23959 П. Способ литья смол полиэфирного типа. Снейдоу, Паррис (Method of casting polyester type resins. Snadow R., Parris W. H.) [British Thomson-Houston Co., Ltd.]. Англ. пат. 716033, 29.09.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 1, 22 (англ.)]

Жидкие смолы на основе ненасыщ. полиэфиров или виниловых мономеров заливают в полиэтиленовые формы, нагревают при т-ре $< 90°$ до отверждения смолы и затем извлекают из формы. Полиэтиленовые формы, к которым полиэфирные смолы имеют плохую адгезию, легки, упруги и прочны. Б. К.

23960 П. Способы производства изделий из термореактивных материалов. Рис (Methods of manufacturing articles from thermosetting materials. Rees J.) [Bristol Aeroplane Co., Ltd.]. Англ. пат. 722612, 26.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 187 (англ.)]

Для изготовления изделий волокнистый материал, пропитанный неотвержденной термореактивной смолой, накладывается на форму и внешняя поверхность материала покрывается в-вами (каучуковым латексом, р-ром НК или СК), образующими эластичную непроницаемую пленку. Под действием давления и т-ры смола отверждается и материал принимает форму изделия. Б. К.

23961 П. Материалы для прокладок (Materials suitable for gaskets) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 706432, 31.03.54 [Plastics, 1954, 19, № 204, 244 (англ.)]

Для прокладок предлагается мат из стекловолокна, покрытый дисперсией сополимера винилхлорида и винилацетата. И. Р.

23962 П. Водоустойчивый листовой материал (Waterproof sheet material) [Algemeene Kunstvezel Maatschappij N. V.]. Австрал. пат. 158855, 30.09.54

Гибкий листовой материал состоит из первичного слоя связанных между собой стеклянных волокон, на который наносится с одной стороны слой поливинилхлорида, а с другой — слой битума. Т. Ч.

23963 П. Способ получения плит из волокнистых материалов. Хансен, Аренс (Verfahren zur Herstellung von Faserstoffplatten. Hansen Otto, Ahrens Hans), Пат. ФРГ 883641, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2286 (нем.)]

Плиты, состоящие из смеси волокнистого материала и отверждаемой смолы из оксидифенилэтана и альдегидов, изготовляются прессованием при нагревании. Б. К.

23964 П. Слоистый материал с металлической фольгой. Пинтелл (Foil laminate. Pintell Milton H.) [Reynolds Metals Co.]. Пат. США 2711380, 21.06.55

Деталь состоит из слоистого материала, который имеет наружный слой из металлич. фольги, клеевой слой из быстроотверждающейся бутадиенакрилонитрильной смолы, содержащей фенольную смолу в стадии В со степенью конденсации $\geqslant 60\%$, и слой бумажной ткани, пропитанной медленно отверждающейся фенольной смолой в стадии А или в начале стадии В со степенью конденсации $\leqslant 40\%$. Подобная система клеевых слоев применяется для наклейки фольги, напр., на древесину или фанеру. А. Ж.

23965 П. Способ изготовления древесных слоистых материалов и получаемые при этом изделия. Веттштейн (Procédé de préparation de bois bruts de placage et articles en résultant. Wettstein A. T.). Франц. пат. 1052696, 26.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 937 (нем.)]

Получение слоистых материалов путем спрессовывания тонких слоев древесины с металлом, бумагой, картоном, стеклом, тканями, между собой при помощи бесцветных или окрашенных клеев или клеевой целлюлозной пленки или же искусств. смолы. В. В.

23966 П. Способ изготовления труб, не имеющих пор. Хансен (Method of making a nonporous duct. Hansen Otto A.) [Northrop Aircraft, Inc.]. Пат. США 2676127, 20.04.54

Способ изготовления труб, не имеющих пор, для подачи горячего воздуха под давлением состоит в том, что

на оправку наматывается первый слой из стеклянной ткани, пропитанной неотвержденной фенольной смолой, поверх которой наматывается по спирали вулканизующаяся непористая неопреновая лента, так что при каждом последующем обороте ленты образуется нахлест не менее, чем на половину ширины; поверх ленты наматывается наружный слой из стеклянной ткани, пропитанной неотвержденной фенольной смолой, заготовка прессуется на оправке при нагревании для отверждения смолы и вулканизации неопреновой ленты, после чего изделие снимается с оправки. Б. К.

23967 П. **Способ производства изделий на основе термопластичных пенопластов** (Process for producing celluar thermoplastic bodies) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 723956, 16.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 202 (англ.)]

Термопластичный материал (поливинилхлорид) обрабатывается газом под давлением в закрытой пресс-форме и подвергается желатинизации. Образовавшееся пенистое изделие, содержащее в порах газ под давлением ~10 *ат*, помещается в автоклав и нагревается при 100° в среде N_2 при давл. 5 *кГ/см*². После снятия давления полученное изделие имеет об. в. 0,06—0,07. Стенки пор изделий, полученных по данному методу, имеют миним. напряжения. Б. К.

23968 П. **Термопластичные пенопласты и способ их изготовления.** Эймос (Cellular thermoplastic products and method of making same. Amos J. Z.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 704564, 24.02.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 6, 249 (англ.)]

Твердый термопластичный пенопласт, имеющий мелкие, равномерно распределенные поры, получается формованием геля винилароматич. смолы (полистирола), в котором растворены под большим давлением газообразный метил- или этилхлорид и до 5% (считая на алкилгалогенид), газообразного NH_3. Полимер вспенивается после снятия давления. Б. К.

23969 П. **Получение очищающих материалов из пластмасс.** Хоппе (Verfahren zur Herstellung fon Kunststoff-Reinigern. Hoppe Peter). Пат. ФРГ 844033, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6602 (нем.)]

При р-ции между полиэфирами и диизоцианатами без введения пенообразователей образуется пенопласт из полиуретана с уд. в. 0,05—0,2, который содержит, кроме наполнителей, красителей, катализаторов и пластификаторов, также порошкообразное щел. очищающее в-во с землистыми примесями. Ю. В.

23970 П. **Способ пропитки микропористых изделий.** Напман, Нейтасон (Process of impregnating a microporous article. Knapman Gordon W., Nathason Maynard Jordan). Пат. США 2684307, 20.07.54

Способ пропитки изделий, имеющих микропоры, в-вами, полимеризующимися при нагревании и имеющими в качестве основного летучего компонента стирол, состоит в том, что изделие подвергается действию абс. давления, незначительно превышающего 0,5 *кГ/см*² и погружается в пропитывающее в-во, охлажденное до т-ры, при которой упругость пара стирола при абс. давл. 0,05 *кГ/см*² равняется упругости пара при комнатной т-ре и атмосферном давлении. Погруженное изделие подвергается затем действию давления > 6 *ат*, после чего давление снижается до атмосферного, изделие извлекается и пропитывающее в-во, находящееся в изделии, полимеризуется при нагревании. Б. К.

23971 П. **Полимерные четвертичные аммониевые соединения.** Уиберс (Polymeric quaternary ammonium compounds. Webers Vincent Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2676166, 20.04.54

Полимерные четвертичные аммониевые соединения, содержащие 0,5—5 вес.% N, получаются при р-ции между сополимером простого аллилглицидного эфира и винилацетата с мол. в. 1000—10 000, содержащего 0,6—7 вес.% O, находящегося в эпоксигруппе, и третичным моноамином с основностью, эквивалентной константе ионизации не ниже $1 \cdot 10^{-9}$, в кол-ве 0,5—5 *экв* на один эпоксидный атом O. Р-ция ведется в присутствии воды или к-ты в кол-ве 0,25—5 *экв* на один эпоксидный атом O. Я. К.

23972 П. **Слабоосновные анионообменные смолы.** Шнейдер (Weakly basic anion-exchange resins. Schneider Henry J.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2675359, 13.04.54

Нерастворимые анионообменные смолы получаются взаимодействием при 140—250°: трехмерного сополимера 80—99 мол.% эфира ф-лы $CH_2 = CRCOOR'$(R — H или CH_3, R' — одновалентный углеводородный радикал с 1—8 атомами C) и 1—20 мол.% дивинила, тривинил- или дивинилэтилбензола, дивинилтолуола, дивинилксилола, дивинилнафталина или N,N'-метилен-*бис*-акриламида; полиамина, содержащего не менее одной первичной аминогруппы и находящегося в реакционной смеси в кол-ве >1 моля на 1 моль эфира и сополимеризующегося с ним в-ва. Я. К.

23973 П. **Способ присоединения текстильной ленты к листовым пластикам в элементах подвижного крепления.** Зобел (Method of attaching textile tapes of slide fastener elements to plastic sheets. Zobel Joseph). Пат. США 2674559, 6.04.54

Для горячей приклейки лент из ткани (поддерживающей ленты подвижного крепления) к листу из термопластичного материала ленты укладываются вдоль одним краем на параллельно расположенные полосы из термопластичного материала и покрываются сверху листом из подобного материала. Полосы и часть листа, находящаяся против полос, вытягиваются и плавятся под давлением при нагревании, причем расплавленная смола проникает сквозь ткань и делает соединение монолитным. Лист затем разделяется по прямой линии между лентами. Б. К.

23974 П. **Упакованный пластичный клей.** Юстис (Packaging pressure-sensitive adhesives. Eustis Warner) [The Kendall Co.]. Пат. США 2675914, 20.04.54

Патентуется пластичный клей, который состоит из неполностью полимеризованного стирола, упакованного в герметичную емкость, в которой находится также газообразный ингибитор полимеризации стирола, вводимый с целью сохранения липкости клея. А. Ж.

23975 П. **Сушка клеевых пленок на основе синтетических смол** (Drying of synthetic-resin glue films) [Goldschmidt A.-G.]. Англ. пат. 705211, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, II, 301 (англ.)]

Сушка клеевых пленок на основе синтетич. смол (мочевинных, цианамидных или меламиновых смол) осуществляется пропусканием пленки через камеру, нагретую теплым воздухом на бесконечном конвейере, на котором пленка поддерживается поперечными элементами из материала, обладающего низкой теплопроводностью, напр. из дерева, твердой резины, керамики, пластмасс, или тонкими металлич. проволоками. Пленка не прилипает к поддерживающим элементам. Б. К.

23976 П. **Способ наклеивания поливинилхлорида-пластиката на поверхность металла.** Тиниус (Verfahren zum Verkleben von Plastifikaten des Polyvinylchlorids mit Metall-, insbesondere Leichtmetallflächen. Thinius Kurt), Пат. ГДР 5040, 21.05.54

Для приклеивания поливинилхлоридной пленки к поверхности металла, особенно к легким металлам, применяется дисперсия, р-р или эмульсия нитроцел-

люлозы и сополимеров винилхлорида со сложными эфирами винилового спирта или акриловой или метакриловой к-т. Содержание связанного эфира в сополимере >40%. Склейка производится при ~20°. Напр., для наклеивания на поверхность железа применяется р-р 12 *г* средневязкой нитроцеллюлозы и 8 *г* сополимера винилхлорида и винилацетата (54 : 46) средней вязкости в 80 *г* смеси равных кол-в ацетона и толуола. После 20 час. сушки при ~20° пленка прочно приклеивается к поверхности, причем трехнедельная выдержка при 50° не ухудшает прочности склейки. М. А.

23977 П. **Способ скрепления двух термопластичных тел соединениями типа заклепок.** **Кузен** (Verfahren zur nietartigen Verbindung zweier Körpen, von denen mindestens der eine aus einem thermoplastischen Isolierstoff besteht. Cousin Karl) [Siemens und Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 876152, 11.05.53

Для скрепления двух тел, из которых по крайней мере одно состоит из термопластичного изоляционного материала, в отверстия, просверленные в месте соединения, вводят жидкий изоляционный материал по типу заклепки, который, соприкасаясь с соединяемыми частями, размягчает их и образует с ними одно целое. М. Л.

23978 П. **Склейка полиэтилена клеями на основе полимерных ароматических эфиров фосфорной кислоты.** **Зенфтман** (Bonding of polyethylene with resinous polymeric aromatic phosphoric ester adhesives. Zenftman Henryk) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2675339, 13.04.54

Изделия из полиэтилена прочно склеиваются жидкой смолой на основе полимерных ароматич. эфиров фосфорной к-ты с последующим отверждением. Полимерный ароматич. эфир фосфорной к-ты содержит атомы 5-валентного P, связанные с атомом O оксиарильной группой и соединенные между собой через атомы O ароматич. радикалом, причем атомы O в ароматич. радикале не находятся в 1,2-положении. Б. К.

23979 П. **Пастообразная электроизоляционная масса.** **Басс** (Pastenförmige dielektrische Masse. Bass Shailer L.) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 869982, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 624 (нем.)]

Пастообразная электроизоляционная масса состоит из жидкого полидиалкилсилоксана, алкильные остатки которого являются низшими алкилами (напр., из полидиметилсилоксана), и коллоидного неорганич. окисла, напр. 3—15% аэрогеля SiO_2. С. Ш.

23980 П. **Пластмасса и способ ее получения** (Kunstmasse und Verfahren zur ihrer Herstellung) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 893357, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5826 (нем.)]

Изоляция для кабеля и проводов изготавливается из пластифицированных или непластифицированных смешанных полимеров акриловой к-ты или ее производных, нерастворимых, но набухающих в обычных (бзл., ацетон) р-рителях. Напр., композиция содержит в %: 27 нерастворимого в ацетоне полиэтилакрилата, 5 диамилфталата, 10 активной газовой сажи, 47,5 талька, 1 β-нафтола и 0,5 серы. К. П.

23981 П. **Влагостойкая оболочка электрических кабелей** (Moisture resistant sheath for electric cables) [Soc. An. des Cableries and Trefileries]. Англ. пат. 722312, 26.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 197 (англ.)]

Водонепроницаемая оболочка кабеля состоит из внутреннего изоляционного слоя из бесцветного полиэтилена, влагостойкой металлич. оплетки из двух или более алюминиевых лент, покрытых органич. клеем, и наружного изоляционного слоя из полиэтилена, содержащего сажу, поливинилхлорида или двух концентрически расположенных слоев поливинилхлорида и полиэтилена. Б. К.

23982 П. **Масса для склеивания и уплотнения изготовляемых из лент водонепроницаемых оболочек электрических кабелей, не имеющих брони.** **Дитмар, Маст** (Masse zum Verkleben und Abdichten, insbesondere von aus Bändern hergestellten wasserdichten. Umhüllungen für elektrische metallmantellose Kabel. Dittmar Erich, Mast Anton) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 901667, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10556 (нем.)]

Клеящие и уплотняющие массы, в особенности для кабелей, не имеющих брони, состоят (в %) из смеси 55—65 трансформаторного масла, 10—20 низкополимерных полиизобутиленов и 15—25 смолообразных в-в (напр., простого поливинилового эфира) с добавкой 25—30 графита. С. Ш.

23983 П. **Масса для оболочек изолированных электрических проводов и кабелей** (Masse für die Ummantelung isolierter elektrischer Leitungen und Kabel) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат ФРГ 903226, 4.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10556 (нем.)]

В оболочку из полимерных производных акриловой к-ты для повышения водонепроницаемости вводят высокополимерные синтетич. углеводороды и воски. Подобные композиции, напр., содержат (в *г*) 120 полиэтилакрилата (полимеризованного до потери растворимости в ацетоне), 120 полиизобутилена, 120 монтанвоска, 5 β-нафтола, 1,5 серы, 1,3 стеариновой к-ты, 632,5 талька и 75 активированной газовой сажи. С. Ш.

23984 П. **Бессвинцовый морской кабель.** **Фишер** (Bleiloses Seekabel. Fischer Walter) [Deutsche Kabelwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 904061, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10790 (нем.)]

Изоляция кабеля состоит из наложенных вдоль кабеля многих слоев ленты из чистого поливинилхлорида, чередующихся с тонкими клеящими слоями. Клеящим материалом служат битумы или полиизобутилен, а также их смеси между собой или с другими клеящими в-вами. Далее наносится многослойная обмотка или оплетка из синтетич. пленки и накладывается броня. С. Ш.

23985 П. **Электроизоляционный материал.** **Томпсон** (Elektrisches Isoliermittel. Thompson Archibald Walter) [Dussek Brothers and Co. Ltd, Crayford und Archibald Walter Thompson]. Пат. ФРГ 894722, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7024 (нем.)]

Изоляционный материал состоит из растворенной в минер. масле смолы. Последняя получается из неочищ. смолы перегонкой ее во избежание перегрева и разложения при пониженном давлении. С. Ш.

23986 П. **Электрический проводник или кабель с оболочкой** (Elektrische Leitung oder elektrisches Kabel mit einer Ummantelung) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 893673, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6559 (нем.)]

Кабели и проводники имеют оболочку, состоящую из большего кол-ва производного полиакриловой к-ты и простого эфира целлюлозы, напр. этил- или бензилцеллюлозы. С. Ш.

См. также: 22199, 22592, 22593, 22595—22600, 22602—22604, 22612—22614, 22616—22621, 22623—22631, 22637, 22639, 22800, 22801, 24024, 24028, 24033, 24034, 24153, 24659, 8344Бх.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

23987. **Основные практические сведения об изготовлении красок и лаков.** **Льядо-Марторель** (Algunos conocimientos practicos fundamentales sob-

re fabricacion mederna de pinturas y barnices. Lladó Martorell Juan), Afinidad, 1954, **31**, № 141—142, 477—485 (исп.)

Обзор существующих в американской практике методов и аппаратуры для проведения различных операций в лакокрасочной пром-сти. З. Б.

23988. **Применение пластических масс для защиты химических материалов от коррозии** (L'emploi des matières plastiques dans la protection du matériel chimique contre la corrosion. **G. G.**), Rev. prod. chim., 1953, 56, № 17—18, 328—332 (франц.)

Применение для защиты от коррозии лаковых покрытий на основе хлоркаучука, сополимеров винилхлорида и винилацетата, термопластичных фенопластов, фенопластов, отверждаемых катализаторами, термореактивных фенопластов, эпоксидных смол (аральдита), полиуретановых смол, отверждаемых катализатором. Приведена таблица условий применения для каждой из групп покрытий, включающая число слоев, т-ру сушки, т-ру сушки покрытий, предназначаемых для жестких условий работы, возможные области применения и предельные т-ры, допускаемые при эксплуатации. См. РЖХим, 1954, 36972. И. Р.

23989. **Гептановая кислота в алкидных смолах. Чатфилд** (Heptanoic acid in alkyds. Chatfield H. W.), Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2935, 153—155 (англ.)

Рассматривается влияние сравнительно низкомолекулярных насыщ. жирных к-т на свойства алкидных смол. Получены смолы на основе глицерина и пентаэритрита (I) с гептановой к-той (II), на основе I с II и лауриновой к-той, на основе I с дегидратированными жирными к-тами касторового масла и II, замедляющей полимеризацию последних, и на основе I с жирными к-тами подсолнечного масла и II. Приведены рецептуры смол, изменения кислотных чисел при конденсации (при т-ре не выше 210°). Полученные смолы хорошо совместимы с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами. Рассмотрены композиции с соотношением смол 1 : 1 и 1 : 3. Лучшие пленки горячей сушки (1 час при 115°) получены в композиции с мочевиноформальдегидной смолой. Они отличаются прекрасным блеском, твердостью, адгезией, совсем или почти совсем не желтеют и не имеют дефектов обычных для пленок (морщины и зернистость). Б. Б.

23990. **Аллил-меламиновые эфиры в алкидных смолах, высыхающих на воздухе.** — (Gli eteri allil-melaminici nei preparati alchidici essiccanti in aria.—), Ind. vernice, 1955, **9**, № 1, 23—24 (итал.)

При этерификации гексаметилолмеламина аллиловым спиртом (в присутствии HCl и при 20°) получается полиаллил-меламиновый эфир, выделяемый путем отгонки под вакуумом нейтрализованного и отфильтрованного р-ра. Наличие нескольких двойных связей сообщает ему способность высыхать на воздухе, особенно в присутствии сиккативов (напр., Co-нафтената). Смеси алкидных смол с 10—30% аллилмеламина обладают всеми достоинствами бутиловых полиэфиров, легко наносятся, не растворимы в органич. р-рителях и особенно удобны для покрытия больших поверхностей, непригодных для горячей сушки. З. Б.

23991. **Глицерин в промышленных покрытиях. Паттисон** (Glycerine in industrial finishes. Pattison E. Scott), Organ Finish., 1954, **15**, № 2, 19—23 (англ.)

Общие сведения о глицерине и применение его для синтеза алкидных смол. Б. Б.

23992. **Покрытия из неопрена. Симор** (Neoprene: is it the best all-around organic coating? Seymour R. B.), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 6, 93—95 (англ.)

Неопреновые (полихлоропреновые) покрытия могут быть нанесены кистью или пульверизатором, образуют пленку толщиной 0,038—0,076 *мм*, высыхающую в течение нескольких часов при 20° и через несколько дней теряющую растворимость в минер. масле, керосине, газолине, ацетоне, этиловом спирте. Неопреновые покрытия стойки к действию окисляющих агентов (кроме HCl и HF к-т), щелочей, солей, газов (при т-ре 10—58°), солнечного света, к атмосферным воздействиям (уступают масляным алкидным и виниловым смолам), могут быть окрашены в разные цвета или покрыты окрашенным каучуковым слоем, имеют высокую адгезию, высокое сопротивление разрыву (отлитая пленка — 91,48 *кг/см*² и 300% удлинения при 11°). Неопрен легко вулканизуется PbO или MgO даже при комнатной т-ре, работает длительное время в жестких условиях. Б. Б.

23993. **Техника применения, физические характеристики и химическая стойкость поливинилхлорид-ацетатов.**— (Application techniques, physical characteristics and chemical resistance of polyvinyl chloracetates. —), Corrosion, 1954, **10**, № 10, 349—354 (англ.)

Обзорная статья по технике применения и физ.-хим. свойствам покрытий на основе виниловых полимеров, применяемых для защиты от коррозии. И. Р.

23994. **Влияние смол и пластификаторов на основные свойства нитроцеллюлозных лакокрасочных покрытий. Таневский, Фрыч** (Wpływ żywici zmiekczaczy na zasadnicze własności powłok lakierowych nitrocelulozowych. Taniewski M., Frycz M.), Przem. chem., 1954, **10**, № 11, 562—564 (польск.)

Значительное улучшение качества покрытий достигается добавлением в нитролак 100—150% (от веса нитроцеллюлозы) алкидно-масляной смолы NL5 (I), модифицированной касторовым маслом, пластификатора (дибутилфталата, обеспечивающего большую водостойкость бутилстеарата, трикрезилфосфата, различных видов сырого или продутого касторового масла) в кол-ве 25% к I. Покрытия на лаковой основе такого состава обладают высокой эластичностью, достаточной твердостью и хорошей адгезией. Добавка (вместо I) алкидной смолы, совмещенной с модифицированной канифолью крезольноформальдегидной смолой, а также эфира гарпиуса приводит к получению покрытий с худшей эластичностью. Л. П.

23995. **Шеллак в лаках для полов. Кронер** (Shellac in floor waxes. Kroner Alfred A.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 10, 146, 147, 151 (англ.)

В качестве лаков для покрытия полов, не содержащих воска, применяется сухой, очищенный от воска шеллак в виде водн. дисперсий. Пленки этих дисперсий дают хороший блеск, гладкую поверхность, не хрупки и обладают прекрасной водостойкостью. Шеллак для этих лаков по нормам ASTM должен иметь следующие показатели: ИЧ ⩽10; влажность ⩽5%; содержание растворимых в H_2O в-в 0,3%; золы ⩽0,5%. Приготовление дисперсий ведется в аппаратуре из нержавеющей стали или монель-металла, или эмалированной при нагревании до т-ры ~60°. Применяется мягкая и дистилл. вода, так как соли кальция и магния образуют нерастворимые соединения. В качестве диспергирующих агентов наилучшими являются бура и аммиак. Применяются также триэтаноламин и другие амины, но они увеличивают вязкость дисперсий и придают им неприятный запах. При содержании в шеллаке плохо растворимых частиц к буре добавляются незначительные кол-ва аммиака. Для улучшения растворимости отбеленный шеллак предварительно обрабатывается щелочью. Такой шеллак полностью растворяется в хо-

лодной воде за несколько часов. Р-р имеет нейтр. р-цию и более светлый цвет. Т. Ф.

23996. Природные сырьевые материалы для производства пигментов (во Франции). Шаррен (Les gisements français de matières premières pouvant servir dans l'industrie des pigments. Charrin V.), Peintures, pigments-vernis, 1954, **30**, № 11, 926—928 (франц.)

Краткая характеристика месторождений (во Франции), свойств и применения природных земляных пигментов и наполнителей для красок. Описаны мел (известняк), доломит (известняк, содержащий 20% Mg), аргиллит (алюмо-силикат, очень похож на каолин, называется горной белой, ценное сырье для дисперсий и эмульсий), кремнезем, кизельгур, баритин, тальк, асбест, гипс, охра (~80 оттенков), железный сурик (гематит Fe_2O_3, лимонит $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), алюминиевый сурик (для замены свинцового сурика); битумные, графитовые и аспидные сланцы в качестве черных пигментов, зеленые земли. Б. Ш.

23997. Алюминиевый порошок и паста. Хесс (Aluminium-Pulver und -Paste. Hess W.), Aluminium suisse, 1954, **4**, № 6, 183—190 (нем., франц.)

Общие сведения о процессе получения алюминиевого пигмента, областях его применения. Теплостойкие покрытия на основе этого пигмента получают как с органич. связующими, так и с неорганич., напр., с силиконами. В первом случае, при 300—500°, связующее сгорает, Al остается в виде металлич. пленки из чешуек с теплостойкостью 600—650°; поверхность металлич. частиц при воздействии тепла превращается в окись алюминия и теплостойкость еще более увеличивается. Во втором случае покрытие длительно выдерживает т-ру >700°. В качестве теплостойкого связующего применяют и бутилтитанат (после тепловой обработки TiO_2), дополнительно наносимый на защищаемую поверхность. Al-пудра применяется также для произ-ва легкого или пористого теплоизолирующего бетона, для полиграфич., строительных, пиротехнич. (фейерверки) и военных целей (зажигательные бомбы, ракеты, дымовые завесы). Приведены правила работы с Al-порошком и пастой. Б. Ш.

23998. Пигменты. Котерман (Permanent pigments from the earth and the air. Cauterman P. J.), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 1, 50—52, 54 (англ.)

Синтетические железоокисные пигменты все в большей мере заменяют природные. Наиболее распространен метод синтеза желтых пигментов осаждением $Fe(OH_2)$ из р-ра $FeCl_2$ или $FeSO_4$ с помощью $Ca(OH)_2$ или NaOH с последующим окислением $Fe(OH)_2$ воздухом в р-ре $FeSO_4$, содержащем отходы Fe. При этом вокруг зародышей образующегося $Fe(OH)_3$ происходит рост кристаллов и осадок постепенно меняет окраску, приобретая устойчивый желто-оранжевый цвет, соответствующий составу $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ (11,2% H_2O). Освобождающаяся H_2SO_4 взаимодействует с металлич. Fe, восполняя убыль $FeSO_4$ из р-ра. Конечный продукт промывают, сушат и измельчают или добавочно прокаливают для получения красного пигмента. На рост кристаллов влияют примеси других металлов или их окислов, т-ра, конц-ия, pH маточного р-ра, воздух, вязкость, присутствие щел. солей, время, давление и т. д. Частицы пигмента неоднородны по размеру, оттенку, интенсивности, так как наряду с выросшими кристаллами в процессе изготовления непрерывно образуются новые зародыши. Оттенок получается тем более светлым, чем больше содержание мелких кристаллов. pH пигментов 6,6. Содержание водорастворимых солей варьируется в широких пределах от 0,1 до 60%. Пигменты хорошо диспергируются в связующих, устойчивы к воздействию атмосферы, света, к-т и щелочей. М. Г.

23999. Изучение состава красок, замедляющих действие огня (Studies on the formulation of fire retardant paints. Baltimore Club), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, **117**, № 24, 40 (англ.)

Указывается, что при замене в обычной краске для наружных стен дома части льняного масла хлорированным парафином (ХП) и части пигмента окисью сурьмы краска приобретает свойство замедлять действие огня на деревянную или иную горючую поверхность, причем обязательно наличие в краске обоих названных в-в. Большое кол-во ХП и Sb_2O_3 замедляют сушку и ухудшают укрывистость краски. Для сравнения образцов введен оценивающий критерий — индекс замедления огня (FR). Чем FR ниже, тем лучше действие краски. Исследованы зависимости FR от содержания в краске Cl и Sb_2O_3, а также от отношения Sb_2O_3/Cl. Чем выше содержание Cl, тем лучше FR. Кол-во Sb_2O_3 должно быть достаточным для образования молекул $SbOCl_3$, замедляющих огонь. FR улучшается с повышением толщины слоя краски. Введение Cl и Sb_2O_3 в винильные и алкидные смолы также повышает сопротивление огню пленок этих смол. Б. Б.

24000. Краски для внешних деревянных поверхностей. Ванной (New developments in paints for exterior wood surfaces. Vannoy W. G.), Amer. Paint J., 1953, **37**, № 51, 60—63, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80—82 (англ.)

Приведены данные последних 10 лет в области красок для внешних деревянных поверхностей, выявленные при испытаниях накрасок на атмосферостойкость и ускоренных испытаниях на вспузыривание и адгезионную способность. Для увеличения стойкости покрытий к образованию сетки, растрескиванию, отслаиванию и выветриванию следует вводить в состав грунта и, насколько возможно, в краски для верхних слоев стойкие к мелению пигменты на основе TiO_2 (рутил). Однако в верхних слоях покрытия рутил сильнее загрязняется и менее стоек к образованию плесени, чем мелящий анатаз. Замена в красках силиката магния на $CaCO_3$ позволяет значительно уменьшить содержание в них ZnO или свинцовистой окиси цинка (с 50 до 30%). Стойкая к мелению TiO_2 (рутил) в сочетании с карбонатом кальция и соответствующим кол-вом ZnO может служить прочной основой для колерных красок. $CaCO_3$ сухого помола оказался лучше, нежели полученный путем мокрого помола, или методом осаждения. Пленки спец. красок, стойких к вспузыриванию и пачканию, изготовленных на основе жирного связующего алкидного типа, пигментированных TiO_2 и силикатом магния, значительно прочнее в условиях повышенной влажности, нежели покрытия обычными красками для зданий, нанесенные по грунту, представляющему собой слой такой же обычной краски, или по грунтам со свинцовистой окисью цинка или же без соединений цинка. Перекраска указанными спец. красками при повышенной влажности требует полного удаления старой краски. Наиболее обещающими замедлителями развития плесени на накрасках являются различные фенилртутные соединения, закись меди и *н*-трихлорметилтиотетрагидрофталимид. М. Г.

24001. Глянцевые флуоресцентные материалы. Вильямс (Glossy fluorescent materials. Williams A. E.), Industr. Finish. (London), 1955, 8, № 79, 36—37, 41 (англ.)

Сообщается о новых флуоресцентных глянцевых красках типа «Fluolac», рекомендуемых для покрытия предметов, которые должны обращать на себя внимание, напр. рекламных знаков, игрушек, моделей самолетов, циркового и спортивного оборудования, пожарного оборудования (красный цвет), обозначения неровно-

стей пола или выступов (желтый цвет), медицинских ящиков (зеленый цвет) и пр. Они отличаются большой стойкостью при различных атмосферных условиях в течение нескольких месяцев, видны на расстоянии, в 6 раз превышающем видимость обычных красок, нанесение их производится кистью, пульверизатором или окунанием, сушка на воздухе в течение нескольких часов, в сушилке (рекомендуется ИК-нагрев) в течение нескольких минут. Состав красок не указан. Б. Б.

24002. **Огнеупорные краски. Игон** (Peintures ignifuges. Hugon), Rev. génie militaire, 1954, **57**, № 1, 58—76 (франц.)

Рассмотрены свойства и состав огнеупорных красок (ОК), целью которых является защита окрашенной поверхности от воспламенения и распространения пламени. Приведены теории распространения огня и средства, замедляющие горение. ОК, в состав которых входят смолы, пигменты и масла, являются ингибиторами, задерживающими образование горючих в-в и их сгорание. Они должны содержать в-ва, способствующие образованию CO_2 при высокой т-ре, содержать плохие проводники тепла и продукты, снижающие т-ру, а при своем разложении образовывать такие продукты. Кроме того, поверхность огнеупорных красок должна являться экраном, отражающим тепло. Наиболее стойкими к воспламенению считаются силикатные краски, но они склонны к растрескиванию. Для приготовления ОК рекомендуются металлич. порошки (Al, Cu) и смолы и масла, содержащие максим. кол-во Cl и N: хлорированный каучук, полихлорвинил, хлорированные парафины, алкидные смолы на основе тетрахлорфталевой к-ты, а также алкиды в сочетании с производными Si и Ti, мочевинные смолы, органич. в-ва, содержащие P, бензил-, этилцеллюлоза и др. «Французская техническая группа по невозгораемости» (G. T. F. I.) в 1951 г. установила 4 категории воспламеняемости ОК. Приведен метод испытания для установления категории краски. Б. Б.

24003. **Об изучении механизма полимеризации высыхающих масел. Берже** (Contribution à l'étude du mécanisme de la standolisation des huiles siccatives. Berger J.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 12, 1019—1022 (франц.)

Приведены ур-ния, которым подчиняется изменение вязкости высыхающих масел при термич. обработке (для масел, содержащих к-ты с изолированными или конъюгированными связями, уравнения различны). Приведен ряд эксперим. данных по полимеризации ойтисикового и китайского древесного масел, подтверждающих возможность применения приведенных ур-ний для выяснения скорости р-ций и изменения вязкости в процессе полимеризации. Приведены предположительные ф-лы промежуточных продуктов, образующихся в процессе р-ций полимеризации. Предполагается, что с одной стороны идет образование циклич. соединений, а с другой — перегруппировка двойных связей, которая приводит к новым диеновым р-циям. В зависимости от того, какая р-ция превалирует в процессе полимеризации, образующиеся продукты отличаются друг от друга по твердости, хим. стойкости, газо- и паронепроницаемости. Н. А.

24004. **Изучение действия фтористого бора на льняное масло. Пти, Каз** (Contribution à l' étude de l'action du fluorure de bore sur l-huile de lin. Petit I., Cazes J.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 10, 823—829 (франц.)

Фтористый бор является активным катализатором при полимеризации льняного масла. Р-ция полимеризации идет при этом с образованием, главным образом, тримерных к-т. Он оказывает также изомеризующее действие, давая более быстросохнущие продукты. Дается теоретич. объяснение возникающей в процессе полимеризации окраски масла, а также предполагаемый механизм действия фтористого бора. Т. Ф.

24005. **Новый взгляд на растворители для нитроцеллюлозных лаков. Рид** (Un aperçu nouveau sur les solvants pour laques nitrocellulosiques. Read J.—S.), Chim. peintures, 1954, **17**, № 3, 79—86 (франц.)

Отмечен рост произ-ва метилэтилкетона и метилизобутилкетона (I), обладающих высокой растворяющей способностью. Изложены принципы составления рецептур р-рителей для нитролаков. Рекомендуются в качестве активных р-рителей смеси этилацетата с I, скрытых р-рителей — смеси изопропилового спирта и метилизобутилкарбинола, разбавителей — алифатич. углеводороды или толуол. Для лаков, применяемых в тропич. климате, требуется специфич. состав р-рителей для предупреждения побеления в процессе высыхания. В такой состав вводят повышенное кол-во высококипящих активных р-рителей, а в качестве разбавителя — ксилол или особую высококипящую эссенцию. Указана возможность применения метилэтилкетона как р-рителя для нитролаков, а также для сополимеров винилхлорида с винилацетатом и поливинилбутиралевых смол. М. Г.

24006. **Сбор и использование отходов нитролака. Морушкин Г. В., Иоффе Ф. З.**, Деревообрабатыв. пром-сть, 1955, № 3, 25—26

На мебельной фабрике в собранные из распылительных кабин отходы нитролака добавляют р-ритель, фильтруют и вновь используют полученный нитролак. Н. А.

24007. **Шлифовка дерева для отделки. Гордон** (Sanding wood for finishing. Gordon O. B.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, **3**, № 5, 126—128 (англ.)

Кратко описаны материалы, применяемые при изготовлении абразивных шкурок для шлифовки дерева перед окраской (абразивы, подложки, связующие в-ва), методы получения шкурок, оборудование для шлифовки и полировки мебели, фанеры, профилированных деталей и деталей, выточенных на станке. Отмечено, что качество и стоимость шлифовки зависят от подготовительных операций. М. Г.

24008. **Белесоватость или помутнение целлюлозных покрытий. Аусби** (Blusching or blooming with cellulosed work. Ousbey John H.), Woodwork. Ind., 1954, **11**, № 12, 749—750 (англ.)

Распространенным дефектом целлюлозных лаков и эмалей воздушной сушки является помутнение их, или появление белесоватости, вследствие быстрого улетучивания р-рителя, охлаждения пленки и конденсации на ее поверхности влаги из воздуха (что ведет к коагуляции эфира целлюлозы). Помутнение более распространено при нанесении покрытия окунанием, чем пульверизацией, так как при окунании слой покрытия толще, кол-во испаряющегося р-рителя больше и, кроме того, работа проводится с энергичной вентиляцией, что усиливает охлаждение поверхности. Б. Б.

24009. **Окраска распылением и отделка. I. Материалы для окраски. Аусби** (Paint spraying and finishing. I. Painting materials. Ousbey John H.), Motor ind., 1954, **73**, № 744, 144—146 (англ.)

Сравнительная оценка свойств лакокрасочных материалов (эфироцеллюлозных и на основе синтетич. смол горячей и обычной сушки), применяемых для окраски автомобилей. М. Г.

24010. **Экономичная система распыления краски. Джозеф** (Paint spray system brings savings. Joseph James), Aero Digest, 1954, **69**, № 5, 52 (англ.)

Предлагается способ нанесения маловязкого покрытия посредством непрерывного автоматич. распыления, который значительно уменьшает затрату ручного труда и времени, дает равномерное покрытие. Б. Б.

24011. Огневое распыление синтетических смол. Шварц (Das Wärmespritzen von Kunststoffen. Schwarz Hermann), Schweißtechnik, 1954, 4, № 9, 270—272 (нем.)

Кратко описан способ огневого распыления синтетич. смол для нанесения покрытий из полихлорвинила, полиамида, полиметакрилата, полиэтилена, эпоксидных смол, битумов. Л. Ф.

24012. Процессы нанесения покрытий в электростатическом поле. Тилни (Electrostatic coating processes. Tilney R.), Brit. J. Appl. Phys. Suppl., 1953, № 2, S51—S54 (англ.)

Описаны процессы окраски распылением в электростатич. поле: а) с коронирующим электродом (процесс № 1), б) с вращающимися чашами (процесс № 2) и электростатич. снятие натеков краски после окраски окунанием. В процессе № 1 на частицы краски действуют четыре силы: поступательного движения из распылителя, электростатич. поля, тяжести и воздушного потока в камере. Сконструирован распылитель, дающий тонкий распыл с небольшой поступательной скоростью частиц краски. Для увеличения эффективности метода струю краски целесообразно направлять вдоль линии конвейера, несущего окрашиваемые детали. Подача краски и воздуха в автоматич. распылителях регулируется чувствительными клапанами. Распылители смонтированы на качающихся подставках, чтобы улучшить распределение красочной струи по поверхности деталей. Коронирующие электроды с остриями заменены проволочными электродами. Вентиляцию камеры рациональнее размещать, отсасывая воздух в направлении, параллельном движению конвейера. При окраске деталей, одинаковых по форме и размерам, можно пользоваться фигурными коронирующими электродами. В процессе № 2 струя краски осаждается под действием двух сил — электростатич. поля между чашей и деталями и центробежной силы, развиваемой вращающейся чашей. В этом случае потери краски уменьшаются настолько, что вентиляция необходима лишь для удаления паров р-рителя и отсасываемый воздух не оказывает влияния на движение струи. Экранирование отдельных участков поверхности в процессе № 2 значительно меньше, чем в процессе № 1. Описано высоковольтное электрооборудование. Решетка для снятия капель, находящаяся под высоким напряжением, блокируется с вытяжной вентиляцией. Способом распыления в электростатич. поле окрашивают автомобильные колеса, шасси, стальные трубы, стальные стулья трубчатой конструкции, наконечники для карандашей, велосипеды и мотоциклы. Экономия краски в ряде случаев превышает 50%. Возможна электростатич. окраска или лакировка деревянных изделий, напр. теннисных ракеток, так как содержащаяся в древесине влага обеспечивает достаточную проводимость тока. М. Г.

24013. Дефекты накрасок, обусловленные льняным маслом. Фов (Les défauts des peintures dus aux huiles de lin. Fauve Marius), Peintures, pigments, vernis, 1954, 30, № 6, 479—484 (франц.)

Пожелтение накрасок наблюдается, если льняное масло подвергнуто только фильтрованию или декантации и к нему добавлены пигменты и р-рители посредственного качества. Отсутствие света благоприятствует пожелтению. Накраски с цинковыми белилами в темноте пожелтели за 15 дней в такой же мере, как на рассеянном свете за 4 месяца; при солнечном облучении они снова стали светлыми. Влияние р-рителя на пожелтение незначительно. Сиккативы, особенно марганцевые, ускоряют пожелтение накрасок. Накраски на льняных маслах с различными иодными числами (от 180 до 192) желтеют приблизительно в одинаковой степени. Не подтвердилось мнение о том, что причиной пожелтения является присутствие в масле линоленовой к-ты, которая окисляясь образует соединения типа кетонов с желтой окраской. Пожелтение происходит тем быстрее, чем выше в масле отношение процентного содержания олеиновой к-ты к иодному числу. Оно наблюдается также у накрасок, содержащих некоторые литопоны или TiO_2, которая в присутствии перекисей масла превращается в трехокись желтого цвета. У красок, изготовленных на маслах с повышенной кислотностью, часты тиксотропия и седиментация. М. Г.

24014. Вредители древесины и защитные лаки (I nemici del legno e le vernici di protezione. B. P.), Ind. vernice, 1954, 8, № 12, 329—334 (итал.)

Описаны главнейшие биологич. вредители древесины: различные грибки, бактерии, жуки и их личинки, муравьи и термиты; описаны условия заражения ими и вызываемые ими повреждения. Подчеркнута необходимость знакомства с ними для специалистов по краскам и лакам, чтобы в каждом данном случае суметь найти эффективную защиту. З. Б.

24015. Новая лаковая лаборатория при экспериментальной станции жиров и масел. Ячини, Тунези (Il nuovo laboratorio vernici della stazione sperimetale olii e grassi. Jacini Giovanni, Tunesi Alberto), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, 31, № 12, 233—236 (итал.)

Лаборатория предназначена для исследования технологич., физ., хим. и механич. свойств лаков и лаковых пленок: прочности, гибкости, устойчивости к различным агентам и т. д. Указана аппаратура. З. Б.

24016. Разрушение асфальтовых мастик (морозом). Кейзер (Destruction par le gel de certains mastics d'asphalte. Keyser W. L. de), Techn. mod.-Constr., 1953, 8, № 11, 352—354 (франц.)

Предлагается способ определения морозостойкости битумных мастик, исходя из анализа дилатометрич. кривых, снимаемых с помощью дилатометра для металлов и керамич. изделий, снабженного спец. подробно описанными приспособлениями. Испытуемые образцы, состоящие из 15% битума и 85% наполнителя (известняка), быстро охлаждают смесью спирта и твердой CO_2, имеющей т-ру — 83°, и постепенно нагревают до окружающей т-ры. Прибор регистрирует при этом изменения длины образца. Приведены кривые изменения коэфф. расширения (КР) различных мастик, в зависимости от т-ры. При охлаждении ниже 0° кривые делятся на зоны: «вязкую», «стекловидную» (с самым низким КР) и переходную между ними, выражаемую кривой второго порядка. Изменение КР между двумя зонами развивает натяжение в материале и может вызвать его растрескивание. Поэтому, более склонны к растрескиванию мастики, для которых т-ра перехода выше, а КР двух зон наиболее различен. Б. Б.

24017. Анализ офсетных красок. Дойников Т. Г., Полиграф. произ-во, 1955, № 2, 20—23

Рассматриваются вопросы оценки печатных свойств красок для офсетной печати. Краска должна обладать достаточной липкостью, хорошо накатываться на печатающие элементы, а затем переходить на резину и бумагу. Липкость определяют на роликовом адгезиометре Дерягина (приводится описание методики определения). Далее определяют растекаемость краски по инструкции, принятой для контроля (навеска 0,1 *г* для черных красок и 0,15 *г* для цветных, груз 250 *г*, т-ра 25°, время выдержки 15 мин.). Третьим показателем печатных свойств краски является ее кислотное число; при равных величинах растекаемости и липкости сохранность пробельных элементов печатной формы зависит от кислотного числа связующего. Б. Ш.

24018. Физические методы в производстве красок. Коркоран (Physics in paint manufacture. Corcoran N.), Paint. Manufact., 1954, № 11, 395—397 (англ.)

Проведенное исследование красочных пленок различной толщины показало, что когда пленка имеет толщину порядка, отвечающего мономолекулярному слою, ее эластич. свойства сильно изменяются. Предложены методы определения блеска, цвета пленки и ее эластичности. Т. Ф.

24019. **Радиоактивные изотопы в лаковой технике.** Лиотта-Вандоне (Gli isotopi radioattivi nella tecnologia delle vernici. Liotta Vandone Germana), Pitture e vernici, 1954, **10**, № 10, 639—645 (итал.)

Радиоактивные изотопы находят применение для исследования покрытий в качестве источников радиации (для дефектоскопии пленок с применением, напр., радиоактивного Co для определения толщины пленки), в качестве меченых атомов для определения прочности на истирание (по изменению уд. радиоактивности после проведения абразивных обработок), исследования миграции пластификаторов из пленки (напр., с помощью C^{14}, вводимого в дибутилфталат), изучения диффузии морской воды через лаковые покрытия (с помощью Cl^{36} в KCl), для исследования коррозии (с помощью S^{35} в H_2SO_4) и др. Л. П.

24020. **Новые машины и аппараты для лакового производства.** Шейфеле (Neuere Maschinen und Apparaturen für die Lackfabrication. Scheifele Bernhard F. H.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 5, 223—229 (нем.)

Приведено краткое описание и фотографии новых конструкций аппаратов, предназначенных для варки лаков, смешивания и диспергирования лакокрасочных материалов, их осветления и очистки, а также дозированного наполнения тары и приклейки к ней этикеток. В частности, описаны: универсальная установка для изготовления синтетич. лаковых смол, состоящая из котла из нержавеющей стали для работы под давлением и вакуумом, охладительного устройства, камеры для ввода газовых горелок, обратного холодильника, мешалки, разгрузочного приспособления, трубчатого конденсатора, вакуум-агрегата; гидравлич. планетарные смесители; дисперсионные смесители с большими срезывающими усилиями, делающие в некоторых случаях излишним последующий перетир на краскотерке или в шаровой мельнице; двухлопастные смесители с вакуумом и рубашкой для обогрева, служащие при изготовлении типографских красок для вытеснения маслом воды из пигментных паст; одновальцевые и трехвальцевые краскотерки, приводимые в действие гидравлич. давлением и обеспечивающие равномерный и тонкий растир; одновальцевая краскотерка с прецизионным шестеренчатым устройством и двухфазным перетирочным брусом, в котором имеются каналы, расположенные таким образом, чтобы красочная паста проходила последовательно обе растирающие плоскости; для перетирания красок и нитроэмалей, чувствительных к загрязнениям, служит брус, изготовленный из синтетич. неметаллич. материала, сберегающий вал, не загрязняющий оттенка краски и исключающий возможность искровыделения от трения; смесительно-краскотерочные машины двух- и многовальцевые с перетирочным брусом особой конструкции, которому предшествует вал для предварительного смешивания; смесительно-перетирочная машина непрерывного действия, сходная по форме с дисковой краскотеркой; дисковые краскотерки с надевающимися на диск конусообразными насадками, снабженными винтообразными лопастями; фильтры-центрифуги типа «Вестфалия», цилиндрич. слоистые фильтры типа Зейтц. М. Г.

24021. **Флуоресцирующие печатные краски.** Фергусон (Printing with fluorescent materials. Ferguson Henry D.), Amer. Ink Maker, 1955, **33**, № 2, 30—33, 61, 63 (англ.)

Рассматриваются явления фосфоресценции и флуоресценции, применение фосфоресцирующих соединений в качестве светящихся красок. Частицы фосфоресцирующих пигментов имеют средний размер 50—75 μ. Флуоресцирующие в-ва могут флуоресцировать в темноте или при дневном свете. Яркость флуоресценции зависит от интенсивности источника освещения, типа диспергирующей среды и дисперсии, природы и кол-ва флуоресцирующего пигмента. Последние содержат органич. соединения, красители, красочные лаки, спец. приготовленные неорганич. в-ва, напр. ZnO, ZnS и CdS с размером частиц ~1 μ. В качестве катализаторов или активаторов флуоресценции добавляют соли тяжелых металлов — Cu и Ag, способствующие адсорбции световой энергии (УФ-лучей), которая затем излучается, как видимый свет с лучами большей длины волны, чем при поглощении. Б. Ш.

24022 К. **Химия красок, лаков и пигментов. Т. 1 и 2. Ред. Шампетье, Рабате** (Chimie des peintures, vernis et pigments. Tomes I et 2. Edit. Champetier G., Rabaté H.), Paris, Dunod, 1956, 661 p., 643 p. (франц.)

Содержание. Том 1. I. Макромолекулярная химия и пленкообразующие вещества; II. Сиккативы; III. Производные целлюлозы; IV. Поливиниловые смолы. Полистирольные смолы. Полиакриловые и полиметакриловые смолы; V. Кумароновые и инденовые смолы; VI. Полиэфирные, полиамидные и полиуретановые смолы; VII. Фенолформальдегидные смолы; VIII. Мочевиноформальдегидные смолы и другие; IX. Алкидные смолы; X. Смолы на основе малеиновой кислоты; XI. Эпоксидные смолы; XII. Каучуки и их производные; XIII. Силиконы; XIV. Канифоль и ее производные; XV. Природные смолы. Том 2. XVI. Каменноугольная смола. Пек каменноугольной смолы; XVII. Природные асфальты. Нефтяной пек; XVIII. Пек и смолы из несмолистой древесины; XIX; Крахмал и его производные; XX. Казеин; XXI. Сиккативы; XXII. Скипидар и его производные; XXIII. Растворители, разбавители и пластификаторы; XXIV. Эмульгаторы, защитные коллоиды; XXV. Печатные краски; XXVI. Металлические пигменты; XXVII. Минеральные пигменты; XXVIII. Органические пигменты; XXIX. Органические красители; XXX. Наполнители; XXXI. Газовая сажа; XXXII. Вспомогательные материалы; XXXIII. Воски.

24023 Д. **Исследование превращений некоторых насыщенных карбоцепных сополимеров в тонких пленках.** Носаев Г. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1955

24024 П. **Производство органических полимеров, содержащих фосфор.** Кливленд (Production of organic polymers containing phosphorus. Cleveland F. J.) [Martin Co., G. L.]. Англ. пат. 699951, 18.11.53 [Paint Manufact., 1954, 24, № 1, 30 (англ.)]

Патентуются соединения, полученные в результате неполной полимеризации и галоидирования (бромом) производных диалкенамидофосфата, в присутствии перекиси бензоила в качестве катализатора; указанные процессы могут быть проведены и в обратном порядке. Полученные органич. полимеры обладают огнестойкостью, водостойкостью и используются как пластификаторы, покрытия, листовые материалы и др. М. В.

24025 П. **Способ получения связующих для лаков холодной и горячей сушки. Хаве, Мертенс, Руммель** (Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für luft- und ofentrocknende Lacke. Have Rolf von, Mertens Willi, Rummel Theodor) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 915846, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 700 (нем.)]

Невысыхающие углеводородные масла естественного или искусств. происхождения или нейтр. продукты перегонки естественных смол (преимущественно двух- и многоядерные ароматич. или гидроароматич. соединения или терпены), или их смеси или циклические ненасыщ. углеводороды легкого каменноугольного масла, или нейтр. составные части из продуктов перегонки каменноугольной смолы (особенно из содержащихся в среднем, тяжелом или андраценовом маслах каменноугольной смолы 2-х или многоядерных ароматич. или гидроароматич. углеводородов, или их смесей), или смеси отдельных либо всех указанных продуктов с другими полимеризующимися или конденсирующимися компонентами, подвергаются действию тихого электрич. разряда до достижения высокой высыхающей способности. Углеводороды могут частично заменяться ненасыщ. кетонами, главным образом с конъюгированными двойными связями (моно- или дикротонилиденацетон, моно- или дифурилгексадиенон). В качестве конденсирующих компонентов могут быть применены низкополимерные диолефиновые полимеры (бутадиеновые полимеры), кумарон или фурфурол. Некоторые компоненты смеси могут быть перед смешением и дальнейшей обработкой подвергнуты действию тихого электрического разряда и фракционной перегонке в вакууме. Н. А.

24026 П. Модифицированные маслом смолы (Oil-modified resins) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 705505, 17.03.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 7, 246 (англ.)]

Алкидная смола модифицируется дегидратированным касторовым маслом с вязкостью менее 1,5 *пуаза* при 25°; содержание масла в смоле —∼50%. Б. Б.

24027 П. Состав для покрытия (Coating compositions) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 160934, 17.02.55

Состав содержит р-р органополисилоксановой смолы в органич. р-рителе и алкилтитанат. Б. Ш.

24028 П. Способ получения лаковых смол. Швамбергер (Verfahren zur Herstellung von Lackharzen. Schwamberger Emil) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 916469, 12.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1150 (нем.)]

Конденсацию триазинов с альдегидами проводят в присутствии соединения, содержащего не менее одной гидроксильной группы, после чего добавляют сульфонамид, или лучше бензолсульфонамид. Можно применять аминотриазиноальдегидную смолу, полученную в присутствии спирта, смешанную с сульфонамидоальдегидной смолой. Напр., смесь меламина, формальдегида, бензолсульфонамида, изобутанола, толуола нагревают и после отгонки воды добавляют фталевый ангидрид в бутаноле; после вторичной отгонки воды остается р-р смолы, образующий эластичные покрытия.

24029 П. Термореактивные лаки (Hardenable lacquers) [Chemische Werke Albert]. Австрал. пат. 157558, 22.07.54

Процесс приготовления термореактивных лаков на основе смол с особой стойкостью к хим. реагентам и р-рителям, эластичностью, хорошей адгезией и хорошими электроизоляционными свойствами состоит в том, что пластифицированные или непластифицированные фенольные смолы (в резольной стадии) смешиваются с пластифицированными или непластифицированными дициандиамидформальдегидными смолами в присутствии растворителей. Т. Ф.

24030 П. Обработка стекла кремнийорганическими соединениями (Treatment of glass materials with organosilicon compounds) [Cowles Chemical Co.]. Англ. пат. 705261, 10.03.54 [J. appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 222 (англ.)]

Водостойкость и стойкость к абразивным воздействиям поверхности стекла улучшается при нанесении на него покрытия путем погружения в р-р (0,1—4 вес.%) продукта щел. гидролиза органо-трисилана (алифатич. радикал содержит 4—18 атомов С, напр. амил-, лаурил-, олеил-) при pH > 7. После высыхания покрытие отверждается при 150—225°. Т. Ф.

24031 П. Эфиры замещенной янтарной кислоты и композиции, их содержащие (Esters of hydrocarbon-substituted succine acids and compositions containing same) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappy]. Англ. пат. 715743, 22.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 1, 27 (англ.)]

В качестве эфиров, применяемых в композиции для покрытий и т. п., предложены диэфиры янтарной к-ты, имеющей замещающий углеводородной радикал с открытой цепью из 18—20 атомов С, соединенный с одной из метиленовых групп в молекуле к-ты, и насыщ. одноатомного спирта, имеющего 1—8 атома С. Диэфиры применяются, как пластификатор, напр., для виниловых полимеров или производных целлюлозы (напр., композиция для покрытия может включать смолу, меламиноформальдегидную, в органич. р-рителе и производное янтарной к-ты). Т. Ф.

24032 П. Способ получения лаковых покрытий (Verfahren zur Herstellung von Lacküberzügen) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Швейц. пат. 296003, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 701 (нем.)]

Растворы соединений, содержащих не менее двух уретановых остатков, и пленкообразующих в-в, имеющих в молекуле группы, способные реагировать с уретановыми группами (полиэфиры многоосновных к-т и многоатомных спиртов, производные целлюлозы, фенольно- или мочевиноформальдегидные смолы, канифольные эфиры многоатомных спиртов со свободными оксигруппами), в обычных лаковых р-рителях (сложные эфиры, алкилмоноэфиры гликолей и их сложные эфиры, ароматич. углеводороды, спирты или их смеси), наносят на поверхность и нагревают до т-ры ∼150°. Диуретаны получают, напр., из толуилен- или хлорфенилендиизоцианата, диизоцианатдифенилметана (этана), диизоцианатдициклогексилметана (этана) или триизоцианатбензола и спиртов (этанол, бутанол, циклогексанол, алкилмоногликолиевых эфиров). Н. А.

24033 П. Продукты конденсации и полимеризации циангидринов кетонов с альдегидами (Condensation and polymerisation products of ketone cyanhydrine and aldehydes) [Polyplast Ges. für Kautschuk-Chemie m. b. H.] Англ. пат. 716355, 6.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2930, 1372 (англ.)]

Нейтральная смола, пригодная для изготовления типографских красок и олиф, глянцевания бумаги, кожи и линолеума, получается при взаимодействии при повышенной т-ре циангидрина кетона (метилэтилкетона) и альдегида (кротонового). К. Б.

24034 П. Меламиновые смолы для покрытий (Melamine coating resins) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 155780, 8.04.54

Смешанный простой эфир метилолмеламина содержит 1—3 остатка дигидродициклопентадиенилового спирта и 5—2 остатка низшего алифатич. спирта, содержащего 1—8 атомов С. Б. Б.

24035 П. Распыляемые пламенем композиции, включающие полиэтилен и растапливающий агент. Дениетон (Flame-spraying compositions comprising polyethylene and a fluxing agent. Deniston George L.) [The Commonwealth Engineering Co.]. Пат. США 2676932, 27.04.54

Приготовление композиции в виде частиц для распыления пламенем состоит в нагревании полиэтилена с высокоплавким воском до образования тонкой дисперсии, выливании этой дисперсии на гладкую поверхность, разрезании полученной пленки на мелкие частицы, охлаждении сухим льдом, измельчении этих частиц и

отборе частиц размером 40—100 меш. Мол. вес применяемого полиэтилена ⩾6000. Растапливающим агентом для него служит стеарат диэтиленгликоля с т. размяг. 55—59°, уд. в. ∼0,96, кислотным числом 95—105 и числом омыления 170—180. На 100 ч. полиэтилена приходится до 15 ч. стеарата. Б. Б.

24036 П. Композиции для покрытий (Coating compositions) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 159601, 18.11.54

Нитроцеллюлозная композиция для покрытий состоит из 1 вес. ч. растворимой нитроцеллюлозы и ∼0,1—2,0 вес. ч. пластификатора, соответствующего ф-ле: $C_6H_5OC_nH_{2n}OR$, где n — целое число от 2 до 3, а R — ацильный радикал лауриновой, олеиновой к-т или к-т таллового масла. Б. Б.

24037 П. Тонко измельченные простые, сложные или смешанные эфиры целлюлозы (Finely divided cellulose ethers, esters or mixed ester-ethers) [Hercules Powder Co.]. Австрал. пат. 155622, 25.03.54

Процесс превращения в порошкообразную форму пленкообразующих простых, сложных или смешанных эфиров целлюлозы (ЭЦ) в чистом виде или в смеси с пластификаторами состоит в получении эмульсии лака в воде. Для получения последней в воду вводят ЭЦ и не смешивающийся с водой летучий р-ритель для ЭЦ и его пластификатора или смесь большей части такого р-рителя с меньшей частью р-рителя, смешивающегося с водой. Струю образованной эмульсии пропускают в аппарате, содержащем перемешиваемую жидкость, не растворяющую ЭЦ и не смешивающуюся с указанным летучим р-рителем. Относительный объем потока эмульсии, нерастворимой среды, т-ра этой среды и давление в аппарате должны обеспечить полное улетучивание р-рителя из капель эмульгированного лака с тем, чтобы остающийся ЭЦ в виде тонко измельченных твердых частиц размером не больше 15 μ, свободных от р-рителя, был диспергирован по всей среде. Б. Б.

24038 П. Морщинистые композиции для покрытия гибких материалов. Бейнон (Wrinkle coating compositions, especially for coating flexible materials. Beynon Nathan Thomas) [New Wrinkle, Inc.]. Канад. пат. 502369, 11.05.54

Высыхающая композиция для морщинистых покрытий состоит из 100 вес. ч. масла с сопряженными двойными связями и 10—50 вес. ч. синтетич. каучукового латекса (КЛ) с содержанием твердого в-ва 50—65%. Применяемый каучук является сополимером бутадиена, напр., бутадиенстирольным, бутадиенакрилонитрильным сополимером, или полихлоропреновым каучуком. В частности, композиция может содержать бутадиенстирольный КЛ с содержанием твердого в-ва 56% или бутадиенакрилонитрильный КЛ с содержанием твердого в-ва 51,6%, или полихлоропреновый латекс в кол-ве 100 вес. ч. латекса с содержанием твердого в-ва 50%, а также р-ритель в каждом из этих случаев. Б. Б.

24039 П. Морщинистое покрытие на основе эфиров целлюлозы. Бейнон (Cellulose base wrinkle composition. Beynon Nathan Thomas) [New Wrinkle, Inc.]. Канад. пат. 502368, 11.05.54

Композиция для морщинистых покрытий состоит из 100 вес. ч. растительного масла с сопряженными двойными связями, смешанного на холоду с 10—50 вес. ч. эфира целлюлозы, напр. ацетат-, этил - или нитроцеллюлозы. К смеси добавлен р-ритель масла и эфира целлюлозы. Б. Б.

24040 П. Кристаллизующаяся покровная композиция. Уолди (Crystallizing coating compositon. Waldie William A.). [Midland Chemical Corp.]. Канад. пат. 502655, 18.05.54

Покровная композиция, при высыхании образующая пленку с кристаллич. включениями, представляет собой р-р, состоящий из 14,5 *кг* кристаллизующегося в-ва (напр. ацетанилида (I), фталевой к-ты, салициловой к-ты), растворенного в 181,7—291,5 *л* р-рителя и 25,4 *кг* хлорированного каучука (ХК). В частности, можно взять 14,5 *кг* **I**, растворенного в 181,7—291,5 *л* р-рителя, в смеси с 25,4 *кг* ХК и масла, или указанный р-р **I** в смеси с ХК и смолой. Возможный состав такой композиции: 25,4 *кг* ХК, 14,5 *кг* **I**, 106 *л* гидрогенизированного керосина, 46 *л* этанола, 304 *л* ксилола, 105 *л* моноэтилового эфира этиленгликоля, 754 *л* этилацетата и 109 *л* амилового спирта. Б. Б.

24041 П. Эмульсионные краски (Emulsion paints) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 159672, 25.11.54

Эмульсионная композиция представляет собой дисперсию мыла модифицированной маслом алкидной смолы воздушной сушки в водн. фазе, содержащей защитный коллоид. Кислотное число алкидной смолы перед образованием мыла должно быть по меньшей мере 15 и кол-во основания, необходимое для получения мыла, достаточным, чтобы понизить кислотное число с 15 до 35. Б. Б.

24042 П. Способ производства укрывистых пигментов. Кан, Лапорт (Procédé de préparation de produits de revêtements pigmentés. Cahn André, Laporte François) [Soc. Française Duco]. Франц. пат. 1069191, 5.07.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 11, 932 (франц.)]

Смесь, содержащую пигмент, 0,5% р-рителя и 5% смолообразного связующего (от веса пигмента), энергично перемешивают до полного диспергирования пигмента и затем вводят наполнители, придающие продукту укрывистость. **Б. Щ.**

24043 П. Фталоцианиновые пигменты для покрытий и типографских красок (Phthalocyanine pigments, coating materials and inks) [Kemisk Vaerk Koge Aktieselskab]. Англ. пат. 716324 и 716325, 6.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2930, 1372 (англ.)]

Патентуется способ получения фталоцианиновых пигментов и их производных. Mg-галоидсодержащий фталоцианид ∼2%-ной конц-ии останавливает рост кристаллов основного пигмента, напр. фталоцианида меди, и улучшает стабильность. Рекомендуется добавлять его в стадии перетира на вальцовой краскотерке, одновременно с органич. аминами, которые предотвращают хлопьеобразование, если имеют константу диссоциации $< 4.4 \cdot 10^{-7}$; амины вводят в конц-ии не $>$10% от веса пигментов; рекомендуется применение пиперидина. Б. Ш.

24044 П. Фталоцианиновые пигменты (Phthalocyanine pigment) [Interchemical Corp.]. Англ. пат. 717783, 3.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2931, 1434 (англ.)]

Предложен способ получения новых зеленовато-синих типографских пигментов взамен недостаточно светопрочного — блестящего синего. Пигменты представляют собой хлорированные фталоцианины меди со средним числом Cl-атомов в молекуле, равным 6. При содержании Cl за пределами 4 и 8 атомов в молекуле, спектр получается сдвинутый, смещенный. Б. Ш.

24045 П. Пигментные пасты (Pigment pastes, methods of making the same and pigmented oil coating compositions employing the pigmented paste) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 717838, 3.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2931, 1434 (англ.)]

В водн. пигментную дисперсию вводят стирол (с бутадиеном или без него) и полуэфир малеиновой к-ты, содержащий алкиламин, летучий при т-ре <100°. В качестве пигментов, в 2—50-кратном кол-ве по весу смолы применяли литопон, TiO_2 и некоторые синие пигменты. Б. Ш.

24046 П. Способ получения заменителя высыхающих масел. Егер (Verfahren zur Herstellung eines Ersatzstoffes für trocknende Öle. J ä g e r E r n s t). Пат. ФРГ 909133, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 464 (нем.)]

Мягкий стеариновый пек обезвоживают и затем подвергают длительной термич. обработке при 180—210°, при перемешивании и в присутствии малых кол-в (доли процента) каталитически действующих металлов или их соединений. После отгонки низкомолекулярных жирных к-т добавляют ZnO, CaO или $CaCO_3$ и повышают т-ру до 240°. В качестве катализаторов можно применять PbO, Mn, $Pb(CH_3COO)_2$, $Mn(OH)_2$ или другие соединения Mn или Co. Н. А.

24047 П. Средство для растворения, желатинизации и пластификации. Марцин (Lösungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. M a r z i n A d o l f). Пат. ГДР 8011, 23.09.54

Патентуются средства для растворения, желатинизации и пластификации высокополимеров, представляющие собой сложные эфиры моно- или полигидроксильного органич. соединения и продуктов окислительного расщепления высокомолекулярных ненасыщ. жирных к-т (способных к гидроксилированию), представляющих собой смеси одно- и многоосновных насыщ. жирных карбоновых к-т. П р и м е р ы: 1. Льняное масло подвергают оксидации 5-кратным кол-вом азотной к-ты (I) (уд. в. 1,48) в течение 4 час. при 90—100° до полного исчезновения иодного числа. После отгонки избыточной I остается пастообразная масса, которую этерифицируют бутанолом (II) при его т-ре кипения и отгоняют азеотропную смесь до достижения кислотного числа ~ 1. Смесь промывают 2%-ным р-ром соды и воды, отгоняют избыточный II и затем перегоняют при 0,8 *атм*. При 130—224° перегоняется желтоватая жидкость с т-рой застывания —45°, которая при вальцевании с 1,5-кратным кол-вом полихлорвинила дает пластмассу, обладающую исключительной эластичностью. Приводится пример этерификации смеси по описанному выше способу метилциклогексанолом. При этом образуется пластификатор, который рекомендуют для нитроцеллюлозы, бензилцеллюлозы, полихлорвинила. 2. При этерификации II продукта, образующегося при оксидации I сурепного масла и дистилляции полученного продукта получается хороший пластификатор для полихлорвинила. Головная фракция (~40%) может быть использована в качестве р-рителя для высокополимерных пленкообразующих. 3. При обработке диоксистеариновой к-ты $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 в водн. р-ре образуется смесь пеларгоновой и азелаиновой к-т, которую этерифицируют II. При этом образуется морозоустойчивая, маслообразная жидкость, которая хорошо желатинизирует при нагревании полихлорвинил. Вместо II можно применять другие спирты, напр. тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-этилгексанол, этиленхлоргидрин, этиленгликольмонобутиловый эфир, а также фенолы. Н. А.

24048 П. Изготовление составов на основе анакардового масла (Production of compositions of matter from anacardic material) [British Resin Products, Ltd]. Англ. пат. 714856, 1.09.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2928, 1237 (англ.)]

Пропиточные составы, обладающие малым COSφ и высокими диэлектрич. свойствами, пригодные для пропитки фрикционных обшивок тормозов и тормозных колодок, электроизоляционных обмоток электрич. кабелей и т. д., представляют собой продукты взаимодействия многоатомного спирта (глицерина, пентаэритрита или гликоля) со смесью анакардового, таллового и льняного масел или их ненасыщ. к-т. Анакардовое масло может быть заменено различными рыбьими жирами и растительными маслами. К. Б.

24049 П. Нанесение рисунков декалькоманией (Decorating of articles) [H. Schött A.-G.]. Англ. пат. 717091, 20.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2931, 1434 (англ.)]

Перед нанесением переводных рисунков, выполненных красками на основе льняной олифы, поверхность бумаги, кожи и ткани покрывается тонким слоем водн. полиакрилатной эмульсии и высушивается. После переведения рисунка производится лакировка нитроцеллюлозными лаками. К. Б.

24050 П. Растворитель для получения лаков. Дитрих, Вебер, Ошац (Lösungsmittel bei der Herstellung von Lacken. D i e t r i c h W i l h e l m, W e b e r H e i n r i c h, O s c h a t z F r i t z) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 870313, 12.03.53 [Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 11, 433 (нем.)]

Патентуется р-ритель для лаков, состоящий из β-алкоксибутиральдегиддиалкилацеталей с низкомолекулярными алкильными группами, напр. β-метоксибутиральдегиддиметилацеталь. Н. А.

24051 П. Покрытие искусственных древесных плит. Уоддингтон, Мерль-дез-Иль (Perfectionnements aux agglomérés de liège. W a d d i n g t o n F., M e r l e d e s I s l e s R.). Франц. пат. 1026117, 23.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5407 (нем.)]

Для улучшения качества искусственных древесных плит посредством распылительного пистолета с одной стороны доски наносится слой Zn или Al, а с другой — слой синтетич. смолы. И. Р.

24052 П. Способ облагораживания поверхностей картона, древесного волокна, шпона, клееной фанеры и других волокнистых материалов. Шёйерман (Verfahren zur Veredlung der Oberflächen von Pappe, Holzfaser-, Holzspan- und Sperrholzplatten u. dgl. flächigen Faserstofferzeugnissen. S c h e u e r m a n n H a n s) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 895524, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11083 (нем.)]

Для предотвращения ворсообразования и разрывов поверхности, последнюю обрабатывают термопластичными или отверждающимися смолами, обладающими клеящими свойствами, затем наносят слой волокнистого материала и подвергают горячей запрессовке После этого путем опрыскивания наносят еще один слой смолы. Н. А

24053 П. Получение защитных покрытий с хорошей адгезией из красок, содержащих в качестве связующего водную эмульсию полимера (Verfahren zur Herstellung von festhaftenden Schutzüberzügen mit Hilbe von Austrichstoffen, die Polymere in Form wässeriger Emulsionen als Bindemittel enthalten) [Vernicolor A.-G.]. Швейц. пат. 298999, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1386—1387 (нем.)]

Поверхность перед нанесением окраски грунтуют органозолем полимера (омыленный сополимер винилхлорида и винилацетата) равной или большей полярности, чем у окончательного покрытия, и после высыхания наносят окраску, содержащую полимер в водн. эмульсии. Ю. В.

24054 П. Метод и аппарат для измерения поверхности пористых материалов (Method of and apparatus for measuring the surface areas of porous materials) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 717966, 3.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2932, 1483 (англ.)]

Предлагается метод и аппарат для измерения площади поверхности пигментов и катализаторов (больше, чем 0,5 $м^2/г$), основанный на поглощении газа.

Азот с постоянной скоростью пропускается через взвешенное кол-во пигмента, находящееся в сосуде, погруженном в жидкий азот. Измеряется время, потребное для достижения определенного давления газа, и графически вычисляется площадь поверхности. Кроме азота могут применяться бутан, аргон, углекислый газ. Т. Ф.

24055 П. Типографская краска. Шмуцлер (Printing ink. Schmutzler Alfred F.) [Sun Chemical Corp.]. Канад. пат. 500793, 16.03.54

Типографская краска, характеризующаяся улучшенной стабильностью к давлению при печатании в условиях высокой (90%) относительной влажности, состоит из связующего, содержащего 16—50% водонерастворимых в-в (13—40% нитроцеллюлозы или проламина) и от 40—50 до 70—84% водонесмешивающейся жидкости, совместимой с ними, кипящей при т-ре > 200° и представляющей собою эфир гликоля или двухатомного спирта и органич. карбоновой к-ты, в котором только одна OH-группа гликоля этерифицирована. Б. Ш.

24056 П. Типографская краска (Printing ink) [J. M. Huber Corp.]. Австрал. пат. 161234, 3.03.55

Лаковая типографская краска содержит жидкое связующее и растворенную в нем (в конц-ии 20—75%) соль водонерастворимой смолы (с кислотным числом ≥ 90) и N-содержащего основания, имеющего константу диссоциации $> 1 \times 10^{-5}$. Связующее содержит нейтр., смешивающийся с водой алифатич., органич. р-ритель (типа сп., формамида, гликоля и его эфиров, имеющих 2—8 атомов C и состоящих только из C, H и O), в котором смола не растворима. Б. Ш.

См. также: 23907, 23918

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

24057. Методы изучения поверхности волокон, идущих на производство бумаги. Эмертон (Methods of studying the surface topography of paper-making fibres. Emerton H. W.), J. Roy. Microscop. Soc., 1954, **74**, № 1, 35—41 (англ.)

Описано строение стенки волокна хвойных пород. Отмечена важность наружной поверхности волокна при произ-ве бумаги. Строение волокон (трахеид) хвойных изучалось микроскопич. методом; измерена толщина первичных и вторичных стенок клеток. М. Ч.

24058. Окисление различными способами лигнина природного и выделенного. Крейцберг З. Н., Тр. ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 1955, **8**, 55—60

Древесина ели, медноаммиачный лигнин, щел. лигнин и сернокислотный лигнин окислялись при 160° в течение 2 час. в 2 н. р-ре NaOH в присутствии нитробензола. Выход ванилина в пересчете на лигнин составил, соответственно (в %) 21,8; 17,3; 13.9; 1,5, т. е. сернокислотный лигнин является наиболее конденсированным. Окисление целлолигнина показывает, что мягкий предгидролиз 2%-ной H_2SO_4 (120°, 40 мин.) не вызывает заметного уплотнения лигнина, но при удлинении предгидролиза до 3—6 час. происходит уплотнение и выход ванилина снижается до 17,1—14,3%. Окисление древесины ели щел. р-ром сернокислой окиси меди (конц-ия NaOH 8%) при 180° в течение 2 час. дает 9,32% ванилина в пересчете на лигнин Класона. Л. Г.

24059. Опыт экстракции уксусной кислоты этилацетатом. Водолазов П. Н., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 19—20

При применении этилацетата для экстракции уксусной к-ты рекомендованы некоторые изменения в оборудовании, рассчитанном на применение серного эфира, и самом технологич. режиме. Этилацетат должен иметь кислотность 0,01%, эфиров 95—97% и выкипать в пределах 72—85° в кол-ве 95%. А. Х.

24060. Химическое воздействие при подсочке сосны и ели в Латвийской ССР. Калниньш А. И., Рупайс Е. А., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 1955, **8**, 111—125

См. также РЖХим, 1954, 47413.

24061. О методах наблюдения и измерения в подсочке. Солодкий Ф. Т., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 1955, **8**, 133—138

Сообщение о методах колич. измерения выделяющейся живицы: сорбционный (метод фитиля) и при помощи измерительной пипетки, подключаемой к смолосборнику, заполненному предварительно водой; а также о приборах для измерения смоляного давления и микроскопии работы смоляного хода. Л. Г.

24062. Производство пищевого белка; производство дрожжей из барды. Лефрансуа (Production de protéines alimentaires. Levures de vinasse. Lefrançois L.), Inds agric. et aliment., 1955, **72**, № 2, 187—191 (франц.)

Указывается на выгодность выработки пищевых и кормовых дрожжей из барды при произ-ве спирта из древесины и сульфитных щелоков. Эти дрожжи содержат витамины и белки. И. Б.

24063. Анатомическое строение древесины хвойных пород и его влияние на пропитку столбов. Йонас (Der anatomische Bau der Nadelhölzer und sein Einfluß auf die Imprägnierbarkeit von Leitungsmasten. Jonas Gerd-Zeno), Elektrizitätswirtschaft, 1953, **52**, № 22, 660—675 (нем.)

Пропиточные в-ва проникают в древесину (Д) через полости клеток, сердцевинные лучи, смоляные каналы, межклеточные поры. Поздняя Д менее плотна, чем ранняя, и поэтому пропитывается быстрее. Наибольшей плотностью отличается ранняя Д пихты и ели, поэтому эти породы труднее пропитывать, чем сосну и лиственницу. Легкость пропитки сосны, по сравнению с пихтой, обусловлена строением ее пор, смоляных каналов и сердцевидных лучей. Высокое содержание лигнина и утолщенные стенки трахеид затрудняют пропитку Д. М. Г.

24064. О водородных связях в целлюлозе. Бакк (Considerații asupra legăturilor de hidrogen din celuloză. Bakk A.), Ind. lemn. celul. și hirt., 1955, **4**, № 2, 69—73 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрены кривые гистерезиса влажности целлюлозы (сульфатная целлюлоза и беленый хлопок) с учетом наличия в целлюлозе водородных связей. А. З.

24065. Разница между хлопковой и древесной целлюлозой, используемых в качестве сырья, и их реакционноспособность, 1,2,3. Мацудзаки (繊維素原料としての木綿繊維素と木材繊維素の差異及びその反應性との關係 (I, II, III) 松崎啓), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, 1953, **9**, № 2, 86—88; № 4, 197—202; 1954, **10**, № 9, 429—433 (япон; рез. англ.)

Обзор. Библ. назв. по 1 ч. 21, по 2 ч. — 40 и 3 ч. —16. А. Х.

24066. Влияние содержания лигнина на крепость целлюлозных волокон. Корбут В. А., Техн. информ. по результатам науч.-исслед. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 22, 58—63

Для удаления лигнина (Л) 10 *г* абсолютно сухой обессмоленной спиртобензолом древесной щепы обрабатывались в течение 2 час. на каждой ступени р-ром содержащим на 160 *мл* воды 3 *г* 100% $NaClO_2$

0,84 *мл* ледяной CH_3COOH. В результате микрохимич. наблюдений установлено, что удаление Л из древесной ткани в целом происходило в одинаковой мере как из срединной пластинки, так и из первичной и вторичной оболочек трахеид древесины. С удалением Л срединная пластинка не уничтожается, но изменяет свои свойства. По мере удаления Л все в большей степени проявляются гидрофильные свойства в-ва внешней поверхности первичной оболочки. Сохранение его на волокнах обеспечивает без размола высокую прочность отливок. А. Х.

24067. **Улучшение сульфитной целлюлозы для вискозы. Сэкуй** (Problema imbunătățirii celulozei sulf it pentru viscoză. Săcuiu Gh.), Ind. lemn. celul. și hirt., 1955, 4, № 5, 190—198 (рум.; рез. русс.)

Указаны причины неудовлетворительного качества целлюлозы и мероприятия для их устранения. А. Х.

24068. **Полухимическая варка древесины твердых пород. Филд** (Semi-chemical pulping of hardwoods. Field H. L.), Paper Mill News, 1954, **77**, № 12, 53—54, 56, 58 (англ.)

Варку проводят в обычном варочном оборудовании (стационарные или вращающиеся котлы) или непрерывным процессом. Равномерность пропитки улучшают удлинением пропитки, применением при пропитке гидростатич. давления в котле (8,75—15,5 *ат*), предварительной пропаркой или вакуумированием щепы (635—710 *мм*). По окончании пропитки повышают т-ру котла с возможно большей скоростью. Р-ция между сульфитом натрия и лигнином начинается ~120° и скорость ее увеличивается вдвое при повышении т-ры на каждые 10°. Скорость р-ции возрастает с увеличением конц-ии варочного р-ра. При т-ре $<160°$ скорость р-ции снижается. Т-ра 175° обеспечивает быструю варку, варка при 180° затрудняет отбелку сваренной полуцеллюлозы (П). Небеленые сорта П получают при т-ре $< 160°$. Отмечены условия, обеспечивающие увеличение белизны небеленой П. Указаны аппараты, применяемые для размола сваренной щепы и последующего сортирования, а также режим отбелки П. М. Б.

24069. **Вопросы технологии отбелки целлюлозы. Ольтус** (Otázky technológie bielenia buničiny. Oltus Eugen), Papir a celulose, 1955, **10**, № 9, 170—171 (словац.; рез. русс.)

Описывается технология одноступенчатой отбелки и предлагаются мероприятия, повышающие качество продукта и производительность процесса. А. Х.

24070. **Отбелка полуцеллюлозы, полученной нейтральным сульфитным способом. Хейвуд** (Bleaching NSSC pupl. Haywood Gerald), Paper Ind., 1955, **36**, № 10, 1004—1005; South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 4, 52, 58 (англ.)

Кол-во хлора, потребное для отбелки небеленой полуцеллюлозы (П), определяют по методу TAPPIRC 242 (с $KMnO_4$). Небеленая П отбеливается в одну ступень гипохлоритом с добавлением Na_2SiO_3 в качестве буфера или H_2O_2 или же последовательно в 3 ступени: хлорирование, щел. обработка и отбелка $Ca(OCl)_2$. При одноступенчатой отбелке П $Ca(OCl)_2$ удаляется только часть лигнина и белизна недостаточно удовлетворительна. При отбелке 2%-ным р-ром Na_2O_2 в одну ступень П хорошо отбеливается (увеличение белизны на 10 ед.), но стоимость H_2O_2 делает этот способ мало приемлемым. При многоступенчатой отбелке получаем целлюлозу лучшей белизны (85%) и крепости. Хлорирование проводится жидким хлором или хлорной водой при 20—30°. Растворение хлорированного лигнина щелочью осуществляется при 60—70°, pH 10—11 и консистенции массы 13—14%. Если хлорирование проходит равномерно, то получается целлюлозная масса с перманганатным числом 4. Последующая обработка $Ca(OCl)_2$ может быть проведена как при низкой, так и при высокой консистенции массы; в последнем случае крепость полученной целлюлозы несколько меньше, но белизна выше. Отбелка ведется при pH 9—10. П может заменять сульфитную целлюлозу как по качеству, так и по цене. При выработке бумаг из П требуется ее дополнительная сортировка. А. С.

24071. **Влияние замораживания ацетилцеллюлозы на вязкость ее растворов. Кальянов М. А., Шлионская М. А.**, Хим. пром-сть, 1953, № 3, 18—19

Ацетилцеллюлозу, содержащую 52,5—54% связанной уксусной к-ты, замораживали в дистилл. воде в течение 15—16 час. при т-ре от —20 до —25°. После оттаивания и высушивания ацетилцеллюлозы приготовляли р-ры. Замораживание вторичных ацетатов целлюлозы в воде приводит к понижению вязкости конц. р-ров (8,5% ацетилцеллюлозы в смеси из 85 ч. дихлорэтана и 15 ч. этилового спирта), а также к некоторому уменьшению уд. вязкости разб. р-ров (0,25—0,40% ацетилцеллюлозы в ацетоне). Многократное замораживание вызывает дальнейшее снижение вязкости р-ров. Повидимому, замораживание ацетилцеллюлозы в дистилл. воде приводит не только к разрушению межмолекулярных связей, но вызывает также разрыв некоторого числа глюкозидных связей в макромолекулах ацетилцеллюлозы. А. Я.

24072. **Исследование пригодности разных целлюлоз в качестве сырья для производства бензилцеллюлозы. Протекта** (Badania nad przydatnością róznych mas celulozowych jako surowca do wyrobu benzylocelulozy. Protekta Jerzy), Prace Inst. celul.-papiern., 1954, **3**, № 2, 23—31 (польск.; рез. русс., англ.)

Испытана пригодность для произ-ва бензилцеллюлозы (I) хлопкового пуха и 8 различных целлюлоз (Ц) (сульфитная и сульфатная) разного происхождения и с разными технич. показателями (содержание α-целлюлозы 89—98%, вязкость 13—36 *спуаз*). Полученные из этих Ц алкалицеллюлозы с вязкостью 10 ± 2 *спуаз* бензилировались в стандартных условиях. В полученных препаратах определялись типичные аналитич. показатели (выход, степень бензилирования, растворимость, вязкость 10%-ных и 3%-ных р-ров и качество пленок). Эти показатели, в особенности содержание α-целлюлозы, недостаточны для оценки пригодности Ц для произва I. Для произ-ва I пригодны отечественные сульфитные вискозные Ц. Сульфатные Ц (в данных условиях бензилирования) менее пригодны для произ-ва I, чем сульфитные (меньшая замещаемость и растворимость). А. Х.

24073. **Влияние взаимодействия растворителя с растворенным веществом на вязкость разбавленных растворов азотнокислых эфиров целлюлозы. Тимелль** (The effect of solvent-solute interaction on the viscosity of dilute solutions of cellulose nitrate. Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 24, 913—920 (англ.; рез. нем., швед.)

Взаимодействие р-рителя с растворенным в-вом исследовано на примере азотнокислых эфиров хлопковой целлюлозы с содержанием 13,94% N в безводн. этилацетате и ацетоне с содержанием 2 и 4,5% воды. Измерялась вязкость при различном градиенте скорости и при разных конц-иях. Кроме того, изучено влияние на вязкость содержания азота в нитрате целлюлозы. Все полученные характеристич. вязкости при пересчете на постоянное содержание азота (13,60%) дали одну и ту же величину, что говорит за отсутствие деструкции при нитрации. Сделан вывод, что степень сольватации имеет существенное влияние на вязкость

высокомолекулярных нитроэфиров целлюлозы. Значение характеристич. вязкости было тем меньше, чем ниже была растворяющая способность р-рителя и содержание азота. Скорость сдвига в первую очередь зависела от величины характеристич. вязкости. Подчеркнута необходимость поправки на степень этерификации азотнокислых эфиров целлюлозы при расчете мол. веса на основании определения вязкости р-ров нитроцеллюлоз. Е. К.

24074. **Диаграмма системы $SO_2 — H_2O — Ca(HSO_3)_2$. Шмид** (Fázový diagram soustavy $SO_2 — H_2O — Ca(HSO_3)_2$. Schmied Josef), Papír a celulosa, 1955, 10, № 9, 172—173 (чеш.; рез. русс.)

Описана диаграмма системы $SO_2 — H_2O — Ca(HSO_3)_2$ и возможность ее использования при решении вопросов по регенерации сульфитных щелоков. А. Х.

24075. **Комплексные соединения лигносульфоновых кислот с железом. Ганьчарчик** (Kompleksowe połączenia kwasów lignosulfonowych z żelazem. Gańczarczyk Jerzy), Przegl. papiern., 1955, 11, № 9, 263—267 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассмотрены проблемы образования комплексных соединений железа с лигносульфоновыми к-тами и исследованы некоторые свойства этих соединений, а именно: их окраска, влияние на них pH среды и процесс их коагуляции. А. Х.

24076. **Предотвращение образования накипи в выпарных аппаратах. Зайцев Б. М., Адамович Е. А., Чумадуров А. Т., Костарев А. М., Ипатов М. И.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 13—14

Предложены режимы выпаривания сульфитно-спиртовой барды и конструкция нижнего корпуса выпарного аппарата, предотвращающие образование накипи при условии введения гипса в виде порошка в упариваемую барду. При работе в этих условиях выпарная батарея эксплуатировалась без чистки более 6-ти месяцев. А. Х.

24077. **Исследования пригодности соломы льна кудряша в качестве сырья для бумажной промышленности. Пустельник, Винчакевич** (Badania nad przydatnoscia slomy lnu oleistego jako surowca papierniczego. Puśtelnik Czesław, Winczakiewicz Andrzej), Prace Inst. Celkt.-papiern., 1954, 3, № 1, 1—14 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследована солома льна кудряша (чистые лубяные волокна соломы, лубяные волокна, содержащие около 34% костры; солома льна кудряша; костра) в качестве волокнистого сырья для бумажного произ-ва. Установлено, что: 1) лубяное волокно без костры и содержащее костру является хорошим сырьем для изготовления бумаги, так как обладает лучшими механич. свойствами, чем тряпичная полумасса (ТП); 2) сульфатная целлюлоза (Ц) из закостренного лубяного волокна может заменить, как показали лабор. исследования ТП, применяемую для произ-ва бумаги, механич. свойства сульфатной Ц выше, чем ТП. Для такой Ц характерно большое содержание α-целлюлозы и небольшое кол-во в-в, извлекаемых спирто-бензольной смесью; 3) Ц из цельной соломы является низкосортным сырьем для бумажной пром-сти. Для ее получения требуется больше хим. реагентов, чем для получения Ц из ржаной соломы. Механич. показатели этой Ц низкие; 4) Ц из костры является также низкосортным сырьем и может быть использована только в качестве наполнителя низких сортов картона. А. Х.

24078. **Волокно для целлюлозно-бумажной промышленности. Часть I. Грант** (Fibres for pulp and paper manufacture. Part I. Grant Julius), Fibres, 1953, 14, № 8, 285—287 (англ.)

Приведена характеристика сырья (древесины хвойных, соломы злаковых, бамбука, багассы, стеблей льна, хлопка, конопли и др.) для произ-ва целлюлозы. М. Б.

24079. **Установка для быстрой варки. Эберхардт** (The rapid cycle digester. Eberhardt Lee E.), Tappi, 1955, 38, № 4, 233—236 (англ.)

На новом усовершенствованном з-де, построенном в США в 1954 г. для произ-ва жесткого картона, были установлены цилиндрич. вертикальные котлы из нержавеющей стали. Емкость установки составляла 3,35 $м^3$ щепы. Давление в котлах принималось равным 21 *ат*, выдувка производилась под давлением от 1,75 до 3,5 *ат*. Производительность установки 120 *т* в сутки. Продолжительность цикла от 6 до 12 мин. в зависимости от требований, предъявляемых к конечному продукту. Расход пара приблизительно 50 *кг* на 1 *т*. Вся установка обслуживается одним человеком. Процесс может быть полностью или частично автоматизирован. Показаны фотоснимки отдельных узлов установки. Е. Г.

24080. **О рентгенографическом исследовании целлюлозы. Кантола** (Selluloosan röntgendiffraktiotutkimuksesta. Kantola Martti), Paperi ja puu, 1954, 36, № 10, 373—378, 380 (фин.; рез. англ.)

Излагаются общие принципы рентгеноструктурного анализа и применение их в исследовании целлюлозы, в частности, для колич. определения степени ориентации волокна, определения связи между ориентацией и прочностью на разрыв, поперечной и продольной набухаемостью, определение содержания аморфной фракции. М. Т.

24081. **Определение степени полимеризации целлюлозы для характеристики ее качества. Кенуэрти, Мюгланн** (Bestemmelse av papirmassers polymolekylaritet som et middel til kvalitetsbestemmelse. Kenworthy W., Mygland T.), Norsk skogind., 1954, 8, № 12, 471—476 (норв.; рез. англ.)

Описан упрощенный метод определения степени полимеризации целлюлозы. Метод испытан на нескольких образцах различного качества. Предполагается, что метод должен быть применен для классификации целлюлоз. М. Ч.

24082. **Определение альфа-целлюлозы в технических целлюлозах. Битмар, Глуховская** (Przyczynek do oznaczenia alfa-celulozy w masach celulozowych. Bittmár Wojciech, Głuchowska Alina), Prace Inst. celul.-papiern., 1954, 3, № 2, 32—36 (польск.; рез. русс., англ.)

При определении α-целлюлозы весовым и объемным методами получают результаты, расходящиеся для некоторых целлюлоз до 3%. Изменение условий мерсеризации и последующей промывки целлюлозы показало, что основной причиной разницы в результатах является обработка целлюлозы (промывка водой) после мерсеризации. При весовом методе получаем результаты ниже, чем при объемном вследствие разбавления щелочи водой при промывке целлюлозы. При объемном методе затрачивается в 3 раза меньше времени и получаются более точные результаты, так как обработки водой щелоч. целлюлозы не производится. Испытания проведены на 6 образцах разной целлюлозы (содержание α-целлюлозы 86—97%). А. Х.

24083. **Новые достижения в бумажной промышленности. Хангал** (Recent advances in paper industry. Hangal Pralhad S.), Indian Pulp and Paper, 1955, 9, № 12, 590—592 (англ.)

Освещается история развития техники бумажного произ-ва. Отмечены виды сырья, недостаточно используемые до настоящего времени (лиственные породы, бамбук, имеющий большое значение для пром-сти Индии, с.-х. отходы, напр. хлопчатник, сахарный

тростник, солома хлебных злаков, дикие травы и др.). Приведены данные об усовершенствованиях бумагоделательных машин, автоматизации производственных процессов, а также о применении в бумажном произ-ве синтетич. смол для придания бумагам определенных свойств. С. И.

24084. Вклад инженеров в развитие целлюлозной, бумажной и картонной промышленности. Бейкер (The engineer's contribution to the development of the pulp, paper and board making industry. Baker Arthur), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 8, 99—103 (англ.)

Приведены данные о росте скоростей бумагоделательных машин за последние 60 лет (рабочие скорости газетных бумагоделательных машин ~ 600 *м/мин*, проектируемые скорости 750 *м/мин* и до 900 *м/мин* для тонких туалетных бумаг). Рассматриваются усовершенствования в области древесно-массного произ-ва; перспективы развития произ-ва целлюлозы по сульфитному и сульфатному методам с использованием лиственных пород и полуцеллюлозы, с использованием для подготовки массы аппаратов непрерывного действия; вопросы оснащения произ-ва новейшей контрольно-измерительной и регулирующей аппаратурой, а также проблемы получения и использования энергии от электростанций, гидростанций и термоядерной энергии для пром-сти. С. И.

24085. Изучение прочности бумаги во влажном состоянии. VII. Исследование механизма увеличения прочности бумаги во влажном состоянии при ее тепловой обработке с точки зрения химической кинетики. VIII. Зависимость между увеличением крепости и десорбцией влаги при тепловой обработке. Ёсино, Сэнда, Сумикава (濕潤強力紙に關する研究, 第7報. 加熱處理紙の濕潤強度增加 機構 の反應動力學的吟味.III 第8報.加熱處理紙の濕潤 強度增加と吸着水分離脫との關係.吉野勇, 仙田正 三, 隅川吉章), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, Text. and Cellulose Industry Japan, 1953, **9**, № 3, 109—111, № 5, 229—233 (япон.; рез. англ.)

VII. Исследовался механизм прочности бумаги во влажном состоянии при тепловой обработке. Приведены кривые нарастания прочности бумаги во влажном состоянии с увеличением т-ры и времени тепловой обработки, а также кривые, характеризующие величины прочности бумаги, приобретаемые во влажном состоянии после вакуумной сушки и обработки при 130, 180°. Установлено, что увеличение прочности бумаги, во влажном состоянии при ее тепловой обработке, зависит от двух р-ций (x и y): 1) при обычной сушке бумаги (относительно низкая т-ра) гидроксильные группы цепей целлюлозных молекул освобождаются и, соединяясь друг с другом, образуют водородные связи, от которых зависит прочность межволоконных связей, следовательно и прочность бумаги; 2) при тепловой обработке бумаги цепи целлюлозных молекул приходят в микро-броуновское движение, в результате чего увеличивается кол-во водородных связей и прочность во влажном состоянии бумаги дополнительно возрастает.

VIII. Установлено, что только потеря определенной воды, прочно связанной с волокном, связывается с увеличением прочности бумаги при ее тепловой обработке (ТО). Но десорбция такой воды не может служить мерой, определяющей течение р-ции x. Т-ра и время ТО являются более действенными, чем десорбция воды, хотя присутствие ее даже в очень малых кол-вах препятствует повышению прочности бумаги при ТО. Часть VI см. Сэнъи гаккайси. 1952, **8**, 381—384. М. Б.

24086. Гидрофобизация бумаги полиметиламиносиланами. Беленькая Н. Г., Вороиков М. Г., Долгов Б. Н., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 8, 886—898

Для придания непроклеенной и проклеенной бумаге свойств водопроницаемости и несмачиваемости водой рекомендованы полиметиламиносиланы (ПМС) и, в особенности, полиметилтриаминосилан, улучшающие ее механич. свойства и повышающие ее устойчивость при хранении. ПМС закрепляют и консервируют разрушающиеся тексты и рисунки на бумаге. А. Х.

24087. Изучение эффекта измельчения. Шрётер (Beitrag zur Kenntnis des Kollereffektes. Schröter Helmut), Wochenbl. Papierfabrik, 1953, **81**, № 9, 303—306 (нем.)

Наряду со скрученными и извитыми волокнами, масса, размолотая на бегунах, содержит обрывки волокон. При последующем размоле в роллах волокна, обработанные на бегунах, в результате раздавливания и потери прочности не фибриллируются, а разрываются. Отмечены особенности бумаги, полученной из массы, размолотой на бегунах, в частности уменьшение прозрачности. Начало см. РЖХим, 1956, 20966. Н. З.-С.

24088. Распределение наполнителей на отдельных стадиях производства бумаги. Смигельский (Obieg wypełniaczy przy produkcji papieru. Smigielski Ireneusz), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 8, 230—234 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассмотрено распределение каолина в бумажной массе при произ-ве газетной и писчей бумаги. Проанализировано распределение каолина в бумажном полотне в процессе формования и содержание его в оборотных водах. Указано кол-во наполнителя, удерживаемого бумагой. А. Х.

24089. Автоматическое регулирование воздуха, удаляемого из колпака бумажной машины, в зависимости от наружной температуры. Джок (Automatic control of machine hood exhaust air characterized to suit outdoor temperatures. Giauque L. F.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 5, 107—112 (англ.)

Для устранения потерь тепла, которые должны возмещаться нагревом свежего воздуха паром, предлагается регулирование кол-ва влажного воздуха, удаляемого из колпаков бумагоделательных машин, в зависимости от т-ры наружного воздуха. Зависимость между кол-вом удаляемого воздуха и понижением т-ры наружного воздуха представлена графически. Описана принципиальная схема регулирования. С. И.

24090. Очистка воды при производстве конденсаторной бумаги. Карпов А. А., Бум. пром-сть, 1955, № 8, 15—18

Кисловка массы в роллах HCl, CH_3COOH для снижения временной жесткости воды не дала удовлетворительных результатов (коррозия оборудования, обильное слизеобразование). Затруднения устраняются лишь с постройкой водоочистных сооружений, а именно: механич., песочных фильтров, дегазаторов, Н- и Na-катионитовых фильтров и анионитовых фильтров. Водоочистка может производиться по двум различным схемам: 1) полное обессоливание воды путем механич. фильтрации, Н-катионирования, дегазации, анионирования и Na-катионирования; 2) умягчение и снижение щелочности воды путем механич. фильтрации, Н-катионирования, нейтр-ции, дегазации и Na-катионирования. Приводится характеристика воды, очищенной по обеим указанным схемам. Опыт работ показал, что применение воды, очищенной даже по второму, более дешевому способу очистки, дает хорошие результаты и обеспечивает выработку конденсаторных бумаг с нормальным содержанием хлоридов, сульфатов и нормальной щелочностью. С. И.

24091. Оценка бумаги, используемой для обертывания подлежащих стерилизации предметов. Бек, Шей, Пердум (An evaluation of paper used for wraping of articles to be sterilized. Beck Carl E., Shay Donald E., Purdum W. Arthur), Bull. Amer. Soc., Hospital Pharmacists, 1953, **10**, № 5, 421—427 (англ.)

Исследовано 55 образцов бумаги для обертки предметов, подлежащих стерилизации (паром под давлением или горячим воздухом); 17 из них были забракованы из-за неспособности выдерживать автоклавирование. 38 образцов сохраняли содержимое пакетов в стерильном состоянии в течение месяца. Наиболее пригодны для этих целей крафт-бумаги. Л. М.

24092. Применение синтетических смол для обработки бумажной массы. Киносита (紙-パルプ工業とプラスチックス．木下又三郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, 1955, **6**, № 2, 13—16 (япон.)

Для обработки бумажной массы применяют смолы из меламина, мочевины, полиэтиленимин, хлорвинилиден, винил-ацетат, а также сополимер бутадиена и акрилонитрила. В. И.

24093. Новый предварительно клейстеризованный крахмал для бумажной промышленности. Миллар (A new pregelatinised starch. Millar R. J. B.), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 24, 1995—1996, 1998 (англ.)

При применении в бумажном произ-ве обычного крахмала из 2% его по отношению к общей массе в готовой бумаге остается лишь 0,6%, а из 2% предварительно клейстеризованного крахмала 1,6%. Рекомендуется применение предварительно клейстеризованного крахмала марки STADEX. W.S. 606. Прочность бумаги на разрыв увеличивается при этом на 20%. Н. Б.

24094. Исследования при проклейке древесноволокнистых плит канифольным и парафиновым клеем. Пуликовский (Badania nad zaklejaniem płyt pilśniowych klejem żywicznym i parafinowym. Pulikowski Zdzisław), Prace Inst. celul.-papiern., 1954, **3**, № 2, 1—13 (польск.; рез. русс., англ.)

Описаны различные способы приготовления клея и его применения в пром-сти древесноволокнистых плит. Изучено влияние условий проклейки (pH массы, ее загрязнение, введение проклеивающих средств, время проклеивания и осаждение проклеивающих средств, т-ра массы, градус помола) на водостойкость и прочность волокнистых плит. Установлено, что: а) парафиновый клей усиливает гидрофобные свойства больше, чем канифольный, но ухудшает механич. свойства плит; б) при одновременном эмульгировании парафина и канифоли получается более прочный клей и сокращается время на его приготовление; в) для проклейки жестких плит достаточно 1% парафина, а для проклейки пористых 2,5% канифоли. Лучшая проклейка получается при применении канифольно-парафинового клея: жесткие плиты следует проклеивать смешанным клеем (1,0—1,3%), в котором отношение канифоли к парафину не более 1 : 1, а пористые плиты таким же клеем (1,8%), но с соотношением канифоли и парафина 5 : 0; г) добавка $Al_2(SO_4)_3$ ухудшает механич. свойства плит на 40%. Замена $Al_2(SO_4)_2$ H_2SO_4 дает положительные результаты при осаждении парафиновой эмульсии. Смесь $Al_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4 (0,4 *кг* H_2SO_4 заменяет 1 *кг* $Al_2(SO_4)_3$ 18 H_2O) применяют для осаждения канифольно-парафинового клея. Максим. расход $Al_2(SO_4)_2$ при проклейке составляет 35 *кг* на 1 *т* пористых и 17 *кг* на 1 *т* жестких плит. А. Х.

24095. Попытки увеличения ассортимента отечественных красителей для окраски бумаги. Карда, Ричинская (Próby rozszerzenia asortymentu barwnikow krajowych do barwienia papieru w masie. Garda Czesław, Raczyńska Zofia), Prace Inst. celul.-papiern., 1954, **3**, № 2, 14—22 (польск.; рез. русс., англ.)

В целях замены заграничных красителей отечественными проведены опыты по окраске ими массы, приготовленной из целлюлозы: небеленой сульфитной и сульфатной, беленой сульфитной и из композиции небеленой сульфитной целлюлозы и древесной массы. Для связывания красителя с волокном проклеивание бумаги производилось канифольным клеем с применением $Al_2(SO_4)_3$. Оценка отдельных красителей сделана по цвету, красящей способности, прочности окраски. Красящая способность измерялась колориметрически путем определения кол-ва красителя в сточной воде; прочность окраски к свету — освещением образцов бумаг кварцевой лампой. На основании полученных результатов подобран ряд красителей (до 67, в том числе 24 прямых, 18 кислых, 16 основных и 8 пигментов), годных для бумажной пром-сти и позволяющих получить все требуемые выкраски. А. Х.

24096. Получение эмульсий из угольного пека и их применение в бумажной промышленности. Кашинский, Паленик (Otrzymywanie emulsji pakowych i ich zastosowanie w przemysle papierniczym. Kaszyński Andrzej, Palenik Karol), Prace Inst. Celul-papiern., 1954, **3**, № 1, 15—23 (польск.; рез. русс., англ.)

См. РЖХим, 1954, 29893.

24097. Избирательное разделение частиц на плоской сортировке путем регулирования сил потока. Шенк (Selective particle separation by controlled fluid forces on a flat screen. Schenk H. F.), Tappi, 1954, **37**, № 7, 283—286 (англ.)

Описан принцип действия и конструкции плоских сортировок нового типа, обеспечивающих максим. эффективность сортирования, используемых для первой ступени сортирования на предприятиях США и Канады. Нежелательные включения (узелки волокон, костра, кора) удаляются из массного потока, проходящего по сортируемой пластине сортировки, путем флотации в верхние слои потока воздухом, подаваемым под сортирующую пластину. Хорошее волокно проходит через шлицы сортирующей пластины под действием движущейся мембраны. Высота потока массы над сортирующей пластиной регулируется с помощью гидравлич. затвора. Амплитуда и частота движения мембраны регулируется в желаемых пределах. Конц-ия сортируемой массы сохраняется в пределах 0,25—0,4%. Непременным условием успешного сортирования является сохранение ламинарности движения массного потока. Последнее обеспечивается скоростью движения потока, регулируемой размером шлиц сортирующей пластины. Сортировки такого типа обеспечивают получение волокна высокой степени чистоты. М. Б.

24098. Применение горячего отсасывающего пресса в сушильной части бумагоделательной машины. Харпер (The application of a suction hot press to the drier section of a paper machine. Harper J. C.), Tappi, 1955, **38**, № 4, 229—233 (англ.)

Дано описание отсасывающего пресса, успешно применяемого в настоящее время. Конструкция пресса обеспечивает нагрев бумажного полотна, взаимодействие между бумажным полотном и сукном и отсасывающей камерой и давлением прессования. Новый горячий отсасывающий пресс был поставлен на картоноделательной машине после седьмого сушильного цилиндра вместо трех сушильных цилиндров, которые были демонтированы. Влажность бумажного полотна снизилась, производительность машины повысилась на 12—15%. Картон стал более равномерен по влаж-

ности, толщина его снизилась, однако расход сукон несколько повысился. С. И.

24099. **Проницаемость сушильных сукон. Снайдер** (Dryer felt permeability. Snider Edward H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 3, 186—189 (англ.)

Около 80% всей испаряемой из бумаги воды удаляется под сукном, поэтому паропроницаемость сукна оказывает большое влияние на эффективность сушки. Проницаемость сукон снижается при их увлажнении. С помощью β-лучей установлено, что содержание влаги в сукне в начале каждого рабочего цикла может быть меньше 3%, если поверхность сукносушителей достаточна. Для испытания проницаемости хлопчатобумажных сукон сконструирован прибор, в котором образец испытуемого сукна зажимается в спец. оправку и через него пропускается пар давл. 0,21—0,35 и 0,49 *кГ/см*² с перегревом до 143°. Давление пара со стороны выхода поддерживается на уровне атмосферного. Продолжительность испытания 4 мин. Прошедший через сукно пар сжижается и измеряется. Испытания 10 образцов различных сукон показали, что многослойные сукна более проницаемы для пара, чем одинарные, и что их проницаемость увеличивается по сравнению с последними в 2,5 раза. Имеются различия и внутри одной группы сукон. Причина большей проницаемости многослойных сукон по сравнению с одинарными — их большая толщина и более рыхлая структура ткани. Дана терминология хлопчатобумажных сушильных сукон и указан их вес. С. И.

24100. **Оценка аппарата SFMC TAPPI для определения скорости обезвоживания массы. Грубеский, Перот** (Evaluation of the SFMC-TAPPI drainage-time tester. Hrubesky C. E., Perot J. J., Jr), Tappi, 1954, **37**, № 10, 425—427 (англ.)

Аппарат SFMC-TAPPI, описанный в стандарте T 1002 sm-51, состоит из стеклянного цилиндра диам. 76 *мм*, длиной 483 *мм*, вмонтированного в металлич. трубку диам. 50 *мм*, длиной 914 *мм*, которая опускается вниз до поверхности металлич. коробки; на дне последней размещена сетка 40 × 40 меш с эффективной поверхностью сортирования 45,8 *см*². Дренажная трубка диам. 50 *мм*, прикрепленная снизу к основанию коробки, служит отводящим коленом, дренажное действие которого усиливается быстро открывающимся клапаном и сифоном. Для нормальной работы аппарата требуется его полная герметичность. Продолжительность размешивания в быстроходных пропеллерных мешалках может изменить состояние массы и время ее обезвоживания. Для получения сравнимых результатов должны быть обеспечены одинаковые условия предварительной подготовки массы. Е. Г.

24101. **Оценка аппарата TAPPI-SFMC для определения времени обезвоживания при контроле производства изоляционных картонов. Грехэм** (Evaluation of the TAPPI-SFMC drainage time tester for mill control of insulating board. pulps. Graham W. H.), Tappi, 1955, 38, № 4, 252—255 (англ.)

Произведена оценка прибора с точки зрения точности и воспроизводимости получаемых результатов испытания, быстроты определений, простоты обслуживания, возможности дифференциации масс и прочности прибора, ухода за ним и ремонта. С. И.

24102. **Сравнение трех методов определения проклейки бумаги: метода Карсона, модифицированного метода Брехта и штрихового метода. Мацейко, Винчакевич** (Porównanie trzech metod oznaczania stopnia zaklejenia papieru: metody Carsona, zmodyfikowanej metody Brechta i metody kreskowej. Maciejko Maria, Winczakiewicz Andrzej), Prace Inst. celul.-papiern., 1954, **3**, № 2, 37—39 (польск.; рез. русс., англ.)

Образцы бумаги для испытания по методу Карсона нарезают таким образом, чтобы она гнулась в поперечном направлении, и это позволяет получать воспроизводимые и более объективные результаты. Этот метод пригоден для испытания слабопроклеенных бумаг, напр. печатных. Определение по методу Карсона, модифицированному методу Брехта и штриховому нескольких сортов бумаги (писчей, печатной и мешочной) показало, что два первые метода дают сравнимые между собою результаты. Штриховой метод пригоден лишь как ориентировочный и результаты, полученные по этому методу, не всегда сравнимы с результатами определений по двум другим методам. А. Х.

24103. **Определение проницаемости воды через бумагу. Мацейко** (Oznaczanie przepuszczalności wody przez papier. Instrukcja analityczna. Maciejko Maria), Prace Inst. Celul.-papiern., 1954, **3**, № 1, 45—48 (польск.; рез. англ., русс.)

Описан аналитич. метод определения проницаемости воды через бумагу при помощи аппарата Шоппера. Метод состоит в измерении в определенных условиях кол-ва воды, проникающей через 100 *см*² испытуемой бумаги. Установлена точная зависимость проницаемости воды от степени проклейки и веса 1 *м*² бумаги. Метод более пригоден для испытания бумаг, отличающихся большей проницаемостью (напр., фильтровальных), чем для бумаг с меньшей проницаемостью воды. Предложен проект классификации бумаг и картонов в зависимости от проницаемости воды. А. Х.

24104. **Измерение жесткости бумаги. Хобс, Уэртингтон** (Measuring the stiffness of paper. Hobbs R. B., Worthington V.), Indian Pulp and Paper, 1955, **9**, № 10, 482—485 (англ.)

Описан новый прибор Карсона и Уэртингтона для определения жесткости бумаги. Испытуемый образец зажимают в двух клеммах, одна из которых вертикально подвешена на двух фортепианных проволоках, укрепленных в свою очередь на поворачивающейся раме. Другая клемма, воспринимающая усилие от крутящего момента при поворачивании первой клеммы на определенный угол, может также поворачиваться; по углу ее поворота судят о жесткости бумаги. При произ-ве испытания бумагу изгибают сначала в одном, а потом в другом направлении на определенный угол. Среднее из двух отсчетов берется за меру скручивающего усилия, соответствующего выбранному углу поворота первой клеммы. Этот отсчет на шкале прибора пересчитывают далее с помощью калибровочной постоянной прибора на изгибающий момент в *г/см*. Жесткость в новом приборе определяют по ф-ле $S = (ML/3b)\,f(\theta)$, где S — жесткость, M — изгибающий момент, L — длина, b — ширина полоски, θ — угол изгиба. С. И.

24105. **Анализ расхождений в результатах определения тех или иных показателей в процессе контроля целлюлозно-бумажного производства. Билл** (Analysis of variance in dealing with mill data. Beall Geoffrey), Tappi, 1954, **37**, № 1, A123—A124 (англ.)

24106 П. **Способ получения очищенного скипидара из сырого сульфатного скипидара. Экке** (Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem Terpentin aus Sulfat-Rohterpentin. Ecke Alfred). Пат. ГДР 141, 26.02.54

Взамен известных хим. способов получения очищ. скипидара из сырого сульфатного скипидара патентуется физ. способ, основанный на различии упругостей паров основных компонентов сульфатного скипидара. В первой ступени процесса через конденсированный (при необходимости ступенчатым способом) скипидар пропускают при повышенной т-ре (п 100°)

воздух или другой газ (CO_2, N_2 и т. п.). При этом удаляются низкокипящие компоненты скипидара, имеющие в своем составе метильную группу: меркаптан (т. кип. 5,8°), диметилсульфид (т. кип. 38°) и метиловый спирт (т. кип. 57°) и обусловливающие неприятный запах скипидара; выход легкой фракции 0,5—3,5%. Во второй ступени остаток обрабатывают водяным паром (при 105—110°), при этом перегоняются вышекипящие компоненты: α-пинен (т. кип. 155°), β-пинен (т. кип. 175°) и в незначительных кол-вах более высококипящие компоненты. Для полного удаления β-пинена т-ру в конце отгонки повышают до 130°. В остатке получается от 1,6% до 5,0% вязкой коричневой массы. Таким образом достигается выделение очищ. скипидара в кол-ве 90,6—95,7% в зависимости от перерабатываемого скипидара (от начальной или от конечной сдувки и др.). Потери при очистке составляют 1,0—3,7%. Очищенный таким путем скипидар отличается большой чистотой и однородностью состава. В. В.

24107 П. Средство для защиты древесины. Даймлер, Лоренц (Holzschutzmittel. Daimler Karl, Lorenz Victor) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 883335, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2733 (нем.)]

Консервирование древесины осуществляется с помощью водорастворимых солей амидосульфоновой и (или) иминодисульфоновой к-т, водорастворимых роданидов и других известных добавок. Особо пригодны NH_4- и соли щел. металлов. Глубина и интенсивность проникновения р-ра солей в древесину легко определяются колориметрически. М. Б.

24108 П. Способ производства отвержденных волокнистых плит. Хеймер, Тробек (Verfahren zur Herstellung ölgehärteter Faserplatten. Heijmer Gustav B., Trobeck Karl G.). Пат. ФРГ 882306, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3371 (нем.)]

Древесноволокнистые плиты обрабатывают пропиточными составами, содержащими маслообразные в-ва, приготовленные из жидкой смолы (талловые к-ты), и затем подвергают тепловой обработке. Применяют фракции жидкой смолы, содержащие эмульгирующие в-ва. Для импрегнирующих средств используют талловый пек, смоляные к-ты таллового масла (в окисленной или расщепленной форме), нейтр. компоненты таллового масла, воска, парафины, растительные и (или) животные масла с добавкой р-рителей или без них. Пропитку волокнистых плит осуществляют при 50—100°, тепловую обработку при 130—150° в течение 15—25 час. Уменьшается способность к водопоглощению и повышается временное сопротивление излому и изгибу. Н. Р.

24109 П. Пропитанный лигноцеллюлозный картон (Impregnated ligno-cellulosic boards) [A. B. Statens Skogindustrier]. Австрал. пат. 158012, 19.08.54

Для улучшения и видоизменения процесса получения пропитанных и прессованных волокнистых материалов одновременно с пропитывающим агентом или после пропитки добавляют краситель, который наносят на ту поверхность картона, которая направлена к полированной пластине. П. Ч.

24110 П. Способ получения целлюлозы из целлюлозных волокнистых материалов. Сивола (Process of manufacturing pulp from cellulosic fibrous materials. Sivola George). Пат. США 2701763, 8.02.55

Улучшенный способ получения целлюлозы из целлюлозных волокнистых материалов состоит в том, что в первой ступени щепу варят в слабокислом р-ре бисульфита натрия, калия или аммония, содержащем избыток SO_2. Общее содержание SO_2 составляет 5—10%, связанной SO_2 ~0,5—1,5%, свободной SO_2 4,25—8,5%; давление поддерживают 5,3—10,5 *ат*; подъем т-ры в варочной к-те до 100° продолжается ~3 час., при этом получается частично проваренная масса, содержание SO_2 уменьшается до 1% и ниже, и т-ра увеличивается в пределах 100—155°; во второй ступени в варочный котел между 3 и 7 час. от начала варки подают щел. жидкость, содержащую 10—60% $NaHCO_3$, 60—25% Na_2CO_3, 10—2% Na_2S и 10—3% Na_2SO_4. Щел. жидкость вводят ~10—30 мин. до изменения pH от 0,75—3,0 до 7,0—10,5. В третьей ступени варка массы проводится в щел. р-ре при 150—180° в течение 2,5—5,0 час. П. Ч.

24111 П. Производство щелочной целлюлозы (Production of alkali cellulose) [Courtaulds Ltd]. Австрал. пат. 161161, 3.03.55

Процесс превращения целлюлозы состоит в погружении целлюлозы в р-р каустической соды, при непрерывной подаче (под давлением) обработанной массы для отжима к двум прессующим валам. При этом отжим щел. целлюлозы, с отбором из нее р-ра каустической соды, обеспечивает непрерывное удаление гемицеллюлоз (из всей системы обработки) со скоростью, обусловливаемой давлением прессования массы, поступающей на отжимные валы и степенью отжима щел. целлюлозы. Последняя, по существу, стабилизируется при данной т-ре обработки и конкретных условиях ведения процесса. М. Б.

24112 П. Варочная органическая кислота для получения целлюлозы из лигноцеллюлозного материала. Бейт, Пич, Роджерсон (Organic acid digestion of lignocellulose. Bate Stanley Charles, Peach Francis, George, Rogerson Walter Alan) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2703279, 1.03.55

Целлюлоза из лигноцеллюлозного материала получается нагреванием его при 110—170° с гомогенной смесью, из алифатич. оксикислот, содержащих 2—8 атомов углерода в молекуле, или ангидридов или лактидов данных к-т и в качестве разбавителя незамещ. карбоновой алифатич. к-ты, содержащей максимально 4 атома углерода в молекуле. Содержание реагентов (α-оксикислот или их ангидридов) в смеси 25—85% из расчета на к-ту. Материал нагревается до тех пор, пока лигнин больше не будет растворяться в значительных кол-вах. Л. М.

24113 П. Ступенчатое фракционирование лигноцеллюлозных материалов. Херитидж, Ванбеккум (Fractionation of lignocellulose materials — CHC steps. Heritage Clark C., Van Beckum William G.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Пат. США 2697702, 21.12.54

Ступенчатый процесс обработки тот же, что и в пат. 2697701 и 2697703 (РЖХим, 1956, 20985), но щел. соединение для 1-й обработки берется в кол-ве ~2,5—100 ч. на 100 ч. абс. сухого в-ва. Кроме того волокнистый остаток, полученный после второй экстракции водн. р-рителем, обрабатывают щел. соединением щел. металла в присутствии воды при конц-ии 0,4—10%, атмосферном давлении и при т-ре ~ 20—140°. А. Я.

24114 П. Варка и диффузионная обработка волокна для бумажного производства. Темперли (Digestion and diffusion of paper-making fibres. Temperley J.) [Walmsleys, Bury, Ltd]. Англ. пат. 699232, 4.11.53 [World's Paper Trade Rev., 1953, **140**, № 25, 1880 (англ.)]

Выщелачивающая жидкость циркулирует так, что повторно пропускается через массы волокна, содержащегося в диффузионном котле. Масса в котле перемешивается с продвижением слоев жидкости и волокна

в направлении от дна к верхней части котла. Выщелачивающая жидкость отфильтровывается от волокна между выходом из котла и подачей ее в котел. М. Б.

24115 П. Способ отбелки целлюлозы. Плепп (Verfahren zum Bleichen von Zellstoff. Plepp Gaston), Пат. ГДР 7914, 13.08.54

Способ отбелки целлюлозы активным хлором при т-ре ~50° отличается тем, что к отбеливающему р-ру добавляют буферную соль, напр. соду, борат, фосфат натрия, которая в процессе отбелки поддерживает pH р-ра в пределе 8—9. Напр., отбелка целлюлозы проводится при 40—45° отбеливающим р-ром, содержащим соду, борат и особенно динатрийфосфат и 1,2% NaOH (от веса сухой целлюлозы). Продолжительность процесса равна 7—12 час. П. Ч.

24116 П. Способ получения продуктов окисления целлюлозы (Procédé pour la préparation des produits d'oxydation de cellulose) [N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma]. Франц. пат. 1063344, 3.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 485 (франц.)]

Целлюлозу окисляют смесью из HNO_3(50—70%-ной) и 3—25% конц. H_2SO_4 в присутствии нитритов, азотистой к-ты и (или) окиси азота. В. В.

24117 П. Очистка целлюлозы. Бейт, Пич, Роджерсон (Purification of cellulose. Bate S. C., Peach F. G., Rogerson W. A.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 716330, 6.10.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 4, A217 (англ.)]

Целлюлозу, полученную при щел. варке соломы или другого материала, содержащего целлюлозу и лигнин, нагревают (под давлением) с р-ром сульфита или бисульфита, в присутствии свободного SO_2 или без него; отбеливают, затем промывают для удаления пентозан 12%-ным р-ром каустич. соды. А. Я.

24118 П. Получение водорастворимых простых эфиров целлюлозы. Даунинг, Друитт (Manufacture of water-soluble cellulose ethers. Downing John, Drewitt James Gordon Napier) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2664422, 29.12.53

Простые эфиры целлюлозы получаются одновременным действием на алкалицеллюлозу плотностью выше 240,4 *кг/м*³ при т-ре около 65° паров CH_3Cl и других низших алкилхлоридов, содержащих ⩽5 атомов углерода в молекуле. На каждое элементарное звено целлюлозы дается 1,75—3 молей алкилхлоридов. Молекулярное отношение CH_3Cl и других низших алкилхлоридов 1 : 2 и 1 : 20. Л. М.

24119 П. Способ очистки сырой карбоксиметилцеллюлозы (Procédé de purification de la carboxyméthylcellulose brute) [Manufacture de Produits Chimiques du Nord (Ets Kuhlmann)]. Франц. пат. 1071999, 7.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 116 (франц.)]

Сырую карбоксиметилцеллюлозу превращают в лактон, мало растворимый в р-рах карбоната и бикарбоната щел. металлов, затем омыляют лактон для получения хорошо растворимых в воде солей щел. металлов или аммонийных в волокнистой форме. В. В.

24120 П. Метод увеличения вязкости растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и составы, образованные этим методом. Хейсс (Method of increasing the viscosity of sodium carboxymethylcellulose solutions and compositions so formed. Heiss Herbert L.) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Пат. США 2684914, 27.07.54

Состав, представляющий собой водн. р-р, содержит колл. частички, суспендированные в нем, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, в качестве защитного коллоида для этих частиц, небольшое кол-во (⩽1 вес.%) CH_2O и NaOH. Л. М.

24121 П. Эфиры целлюлозы и органической кислоты. Плунгиан (Organic acid esters of cellulose. Plunguian Mark) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2671778, 9.03.54

Для получения эфиров целлюлозы и органич. к-ты в целлюлозу перед этерификацией добавляется низший алифатич. альдегид, затем в качестве этерифицирующего агента ангидрид низшей алифатич. к-ты в присутствии 0,2—5,0 вес. ч. катализатора на каждые 100 вес. ч. целлюлозы. Л. М.

24122 П. Окисление сульфида в черном щелоке воздухом. Кресс (Oxidation by air of sulphide sulphur in black liquor. Kress Otto) [The Institute of Paper Chemistry]. Канад. пат. 490654, 17.02.53

Метод окисления черного щелока (Щ) состоит в том, что Щ протекает по поверхности пластинчатых секций, образуя тонкую пленку Щ, над открытой щелью, при переходе с верхнего конца предыдущей пластины на поверхность следующей по порядку пластины. Получаемый таким образом непрерывный поток Щ соприкасается со струей воздуха, направляемого вдоль непрерывного потока Щ при сохранении непрерывности пленки протекающего Щ и образуемых им каскадов. М. Б.

24123 П. Способ улучшения качества оберточной бумаги (Procédé pour l'amélioration des qualités des papiers d'emballage) [Milloux M. et Cazaban F.]. Франц. пат. 1051932, 20.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1410 (нем.)]

Бумагу пропитывают синтетич. смолой («Gédone»), полученной на основе продуктов из каменноугольной смолы. Напр., 40 вес. ч. синтетич. смолы растворяют в хлорсодержащем р-рителе (напр., трихлорэтилен), прибавляют 8 вес. ч. пластификатора (напр., хлорпарафина) и наносят массу на бумагу. Для пропитки крафт-бумаги весом 72 *г/м*² требуется 18—20 *г* пропиточной массы на 1 *м*². Обработанная таким образом бумага отличается большой прочностью на разрыв и повышенной стойкостью к воде, а также к кислым и щел. продуктам. В. В.

24124 П. Получение копировальной бумаги. Коббе (Verfahren zur Herstellung von Karbonpapieren. Kobbe Heinrich). Пат. ФРГ 898915, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9440 (нем.)]

В качестве состава для вощения применяют эфиры многоосновных к-т, напр. трикрезилфосфат, бутиловый, амиловый, гексиловый или монометилгликолевый эфиры фталевой к-ты в смеси с полиэфирами угольной к-ты. Последние получаются взаимодействием $COCl_2$ с двухатомными спиртами или сложных эфиров галоидугольных к-т и двухатомных спиртов с одно- или многоатомными спиртами. А. С.

24125 П. Мульч-бумага. Лайнхан (Mulching paper. Linehan James W.) [Crown Zellerbach Corp.]. Пат. США 2685150, 3.08.54

Мульч-бумага улучшенного качества, препятствующая росту сорняков, представляет бумагу с большим весом 1 *м*², сильно сморщенную (тип крепа) на всем своем протяжении и пропитанную после этой обработки сырой нефтью, вредной для роста растений. Кол-во нефти в такой готовой бумаге составляет 60—100 вес. % от веса сухой бумаги. Крепированием бумаги обеспечивается более высокая степень насыщения бумаги нефтью и большая эффективность готовой бумаги при ее использовании. М. Б.

24126 П. Канифоль и сухие канифольные клеи, стабилизованные солями неокисляющих оксикислот серы. Хастингс, Страздинс (Rosin and dry rosin sizes stabilized by salts of non-oxidizing oxyacids of sulfur. Hastings Randall, Strazdins Edward) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508321, 21.12.54

Канифоль стабилизируют введением солей щел. металла или аммония неокисляющих оксикислот серы, с последующим нагреванием при т-ре ~180—300° до увеличения угла оптич. вращения по крайней мере до 15°. Стабилизатором может быть Na_2SO_3, взятый в кол-ве ~1,5—3,5%, с последующим нагреванием 15—120 мин. при т-ре ~ 225—300°. Патентуется также стойкий к окислению сухой канифольный клей, состоящий в основном из сухой омыленной канифоли, стабилизованной введением ~1,5—3,5% солей аммония или щел. металла неокисляющих к-т серы и ~0,1—0,5% дифениламина и фенотиазина с последующим нагреванием ~ 15—120 мин. при т-ре ~ 225—300°. Л. П.

24127 П. Клеящий состав. Херитидж (Adhesive compositions. Heritage Clark C.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Канад. пат. 493755, 16.07.53

Продукт, используемый в композиции клеев, получается в результате обработки тонкоизмельченного растительного материала, составляющего древесную кору, скорлупу орехов и косточки плодов (вишня, слива и т. д.), водн. р-ром щелочи или соединений щел. металла с конц-ией от 8 до 20%. Кол-во р-ра щелочи или соединения щел. металла (действующего как основание), по отношению к растительному материалу, и время обработки последнего, при ~ 65,5° ≅ 93,0°, устанавливается из расчета обеспечения полноты р-ции между растительным материалом и щелочью. Конечный продукт р-ции высушивается. Материал, перечисленный выше, обрабатывается водн. р-ром соединения щел. металла, действующего как основание при ~ 85° в течение 20 мин.; продукт р-ции высушивается. М. Б.

24128 П. Форма с покрытием. Томпсон (Pan liner. Thompson Paul) [Bestpak Inc.]. Пат. США 2639212, 19.05.53

Новая улучшенная форма состоит из бумажного корпуса с гладкой, ровной и цельной поверхностью, которая обрабатывается этерифицирующим целлюлозу составом для получения пленки ацетил-, бензоил- и стеарилцеллюлозы. Такая поверхность устойчива к действию повышенных т-р при выпекании и выпекаемые продукты свободно вынимаются. М. Б.

См. также: 23911

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

24129. Химия нефти и развитие производства искусственных и синтетических волокон. Бак (Contribution de la chimie du pétrole au développement des fibres artificielles et synthétiques. Bach G.), Techn. et applic. pétrole, 1955, **10**, № 111, 3786, 3787, 3788, 3790, 3807 (франц.)

24130. Развитие производства искусственных волокон. Коблер (Entwicklung und Stand der Chemiefaserindustrie. Kobler Hermann), Textil-Rundschau, 1955, 10, № 5, 235—242 (нем.)

Обзор. Библ. 34 назв. А. П.

24131. Природные и искусственные волокна. Тоблер (Kunstfaser und Naturfaser. Tobler F.), Z. ges. Textilind., 1954, **56**, № 9, 533—534 (нем.)

Преимущества природных волокон перед искусств. для произ-ва мешков (волокна кенаф и сизаль), канатов (коксовые волокна), тонких тканей (лен и рами). А. П.

24132. Исследовательский отдел фирмы Courtaulds Ltd. Вильсон (The research department of Courtaulds limited. Wilson A. H.), Proc. Roy. Soc., 1954, **B142**, № 908, 289—305 (англ.)

Вопросы организации н.-и. работы по синтезу органич. соединений, в частности, синтеза CH_2CO из $(CH_3)_2CO$, по кинетике гидролиза ацетилцеллюлозы, по разделению CH_2Cl_2 от CH_3COOH и работ, посвященных улучшению качества вискозного шелка и получению синтетич. волокон. Экономика организации научных работ. А. П.

24133. Новые лаборатории для проведения исследований в области производства искусственного волокна.— (£ 500,000 rayon laboratories completed.—), Fibres, 1955, **16**, № 6, 202—206 (англ.)

Описание новых исследовательских лабораторий для изучения основных процессов произ-ва искусств. волокон, построенных в Вайтеншвере (около Манчестера) Британской Ассоциацией по организации исследований в области произ-ва искусств. волокон. З. Р.

24134. Искусственные и синтетические волокна. Полиэфирные волокна: терилен, дакрон. Кох (Man-made fibers data sheets. Polyester fibers: teryline, dacron. Koch Paul A.), Mod. Texd. Mag., 1955, **36**, № 6, 38, 39, 40, 42, 44, 62, 100 (англ.)

Краткое изложение истории развития произ-ва полиэфирных волокон, свойств и условий применения. Библ. 64 назв. З. Р.

24135. Новые синтетические волокна. Уолс (The newer synthetic fibers. Walls I. M. S.), Text. Weekly, 1954, **53**, № 1354, 608, 611, 612 (англ.)

Общие сведения о свойствах и условиях крашения волокон найлон, терилен, орлон, дайнел, акрилан. А. П.

24136. Литература по производству полиэфирных волокон.— (Polyesterfasern. Literatur —Uebersicht.—), GVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 9, 487—490 (нем.)

Приводится список опубликованных статей и патентов по произ-ву, крашению и отделке полиэфирных волокон за период с 1946 по 1954 год включительно. З. Р.

24137. Обеспечение дальнейшего развития производства вискозного волокна.— (Securing the future of viscose rayon.—), Man-Made Text., 1955, **32**, № 373, 50—51 (англ.)

Описание нового н.-и. ин-та вискозного волокна (лаборатории и опытных установок), построенного фирмой Courtaulds Ltd. в Ковентри (Англия). З. Р.

24138. Орлон и дакрон. Хентджес (Orlon and dacron. Hentges Robert A.), Wisconsin Engr, 1954, **58**, № 6, 17—19, 36—38 (англ.)

Общие сведения о произ-ве и свойствах волокон орлон и дакрон. А. П.

24139. Повышение светостойкости шелка хлорин. Талаева Г. В., Геллер А. А., Текстильная пром-сть, 1953, № 8, 7—8

Хлорированный поливинилхлорид содержит ~ 4% примесей, представляющих собой хлорированные ароматич. углеводороды, и значительное кол-во (~15%) низкомолекулярных фракций, средний мол. вес которых в 2,5 раза меньше, чем у остальной части полимера. Светостойкость шелка, полученного из полимера без примесей, а также без низкомолекулярных фракций, оказалась несколько выше, чем обычного шелка хлорин (соответственно 40 и 32% потери крепости, вместо 55%, после 5 час. облучения кварцевой лампой ПРК-2). Увеличение жесткости воды, применяемой для коагуляционной ванны, с 0,5 до 15,3° не влияет на физ.-мех. свойства шелка. Увеличение же кол-ва железа в этой ванне до 0,3 г/л способствовало снижению как прочности полученного шелка (на 9,5%), так и его

светостойкости (снижение прочности на 56% вместо 34% после 20 суток пребывания в атмосферных условиях в летний период). Введение некоторых стабилизаторов в прядильные р-ры повысило светостойкость шелка в 2—2,5 раза. О. С.

24140. **Производства терилена в Канаде. Бичинг** (The production of «terylene» in Canada. Beeching Richard), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 2, 31, 33 (англ.)

24141. **Получение ацетатного волокна путем ацетилирования вискозного волокна парами уксусного ангидрида. VII. Влияние концентрации уксусного ангидрида. Сакурада, Сакагути, Морита** (ビスコース法人造纖 の氣相法醋 による醋酸人造纖維の製造. 第7報. 醋化に使用する無水醋酸の濃度について. 櫻田一郎, 坂口康義, 森田武雄), **纖維學會誌**, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan., 1953, **9**, № 10, 494—496 (япон.; рез. англ.)

Для ацетилирования вискозного шелка в гетерогенной среде парами $(CH_3CO)_2O$(I) применялась смесь CH_3COOH (II) и I. Скорость ацетилирования при применении I в смеси с II не понижалась, если конц-ия I была не ниже 50%. Оптимальные условия ацетилирования требуют содержания в смеси 80% I. При понижении конц-ии I в смеси увеличивалась деструкция волокна. Части V, VI см. РЖХим, 1955, 22666. З. Р.

24142. **Белковые волокна из казеина и арахиса. Женен** (Fibres de protéine. Caséine et arachide. Génin G.), Lait, 1954, **34**, № 338, 521—526 (франц.)

Общие сведения о строении, свойствах и способе произ-ва искусств. белковых волокон из казеина и арахиса. А. П.

24143. **Исследование физико-химических свойств синтетических полиамидных волокон. Шефер** (Über das physikalisch-chemische Verhalten synthetischer Polyamidfasern. Schefer Werner), Textil-Rundschau, 1955, **14**, № 6, 279—296 (нем.)

Исследовались 3 типа полиамидных волокон: найлон 6,10 (гексаметиленсебацинамид), найлон 6,6 (гексаметиленадипамид), найлон 6 (поликапролактам). Хим. состав полиамидов определялся путем полного гидролиза полиамидов с последующим разделением продуктов гидролиза методом хроматографии на бумаге. Приводятся результаты исследования свойств волокон, полученных из трех указанных типов полиамидов: кол-во поглощаемой влаги, диаграмма «нагрузка—удлинение», результаты определения средневесового мол. веса (вискозиметрически) и среднечисленного мол. веса по конечным группам кондуктометрич. титрованием, а также данные об изменении механич. свойств волокон после обработки их 3 н. HCl при 30° в течение различного времени. Волокна, получаемые из найлона 6, значительно сильнее снижают прочность при обработке 3 н. HCl в определенных условиях, чем волокно, получаемое из найлона 6,6 и, особенно, чем волокно, полученное из найлона 6,10. Снижение мол. веса найлона 6,10 и 6,6 после обработки 3 н. HCl при 50° происходит в одних и тех же условиях обработки значительно интенсивнее, чем для найлона 6. Повышение удлинения у волокна из найлона 6,10 после указанной обработки происходит в большей степени, чем у волокна из найлона 6,6, а удлинение волокна из найлона 6 снижается по сравнению с удлинением необработанного волокна. З. Р.

24144. **Изучение поливинилхлорида. (XI) и (XIII). Релаксация напряжения и термическая усадка поливинилхлоридного волокна. Имото** (ポリビニルクロライドに關する研究. (第 11, 13 報) 純 P.V.C. 纖維の應力緩和と熱收縮について. 井本立也), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1953, **9**, № 8, 393—397 (япон.; рез. англ.)

При помощи спец. прибора количественно изучалась релаксация в воде при различных т-рах поливинилхлоридного волокна, спряденного из р-ра в тетрагидрофуране. При повышенных т-рах термич. усадка, вызывая эффект, противоположный релаксации, усложняла форму кривых релаксации в зависимости от условий опыта. Лишь кривые, полученные при изучении волокна, термич. усадка которого полностью закончилась к началу опыта и для которого как деформация, так и внешние усилия релаксирования параллельны, могут быть анализированы при помощи теории Эйринга. На основе этой теории были вычислены периоды релаксации и теплота активации течения. Часть IX см. РЖХим, 1955, 27868. А. П.

24145. **Исследование образования поперечных связей в целлюлозных волокнах. (2). Физические и механические свойства ацетилцеллюлозных волокон, обработанных диизоцианатами. Камия, Дзё** (纖維素の架橋反應に關する研究. 第2報. アセテートのジイソシヤナート處理について. 神谷正文, 城吉男), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1954, **10**, № 9, 423—428, III (япон.; рез. англ.)

Исследовались физ. и механич. свойства ацетилцеллюлозных волокон, обработанных тетраметилендиизоцианатами. С увеличением кол-ва поперечных связей (характеризуемых содержанием N_2) в обработанном волокне набухание его в воде и растворимость в ацетоне резко понижаются. Изменение прочности волокна после обработки его диизоцианатами происходит в значительно меньшей степени. Часть I см. РЖХим, 1955, 27866. З. Р.

24146. **Температура плавления волокон, как метод их идентификации. Престон, Браун** (The temperature of contraction of fibres as an aid to identification — reply. Preston J. M., Brown A. S.), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 12, T 1943 (англ.)

Автор указывает, что т-ра плавления волокон в пределах 1° может быть определена в аппарате, описанном Банксом и Джонстоном (РЖХим, 1956, 8424) при условиях очень медленного повышения т-ры, продолжительности опыта более 24 час. и отсутствии воздуха. Т-ра плавления найлона 66, определенная при этих условиях, равна 264°, определенная в присутствии воздуха и при быстром нагревании — ниже на 10—20°. Если же не приняты указанные предосторожности, правильнее говорить о температурном интервале, в котором происходит плавление исследуемого волокна. П. Ч.

24147. **Требования к синтетическим волокнам. Партридж** (The challenge of synthetic fibres. Partridge H. W.), Text. Manufacturer, 1954, **80**, № 950, 64—65, 73—74 (англ.)

Обзор условий переработки и отделки волокон орлон, найлон, терилен, дайнел. Библ. 4 назв. А. П.

24148. **Применение химических волокон для военных целей. Кеннеди, Корри** (Über den Einsatz von Chemiefasern für militärische Zwecke. Kennedy Stephen J., Corry William), Textil-Praxis, 1954, **9**, № 7, 631—632 (нем.)

Физико-механические показатели найлона, дакрона, натурального шелка, вискозного шелка и хлопка и возможность их применения для изготовления парашютных тканей и тканей для военного обмундирования. А. П.

24149. **Переработка волокна терилен. Марвин** (Technical notes on processing terylene. Marvin D. N.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1954, **28**, № 4, 370—372 (англ.)

24150. Применение полиэфирного волокна терилен. Ридж (End uses for «terylene» polyester. Ridge B. P.), Canad. Text. J., 1953, **70**, № 26, 68, 71 (англ.)

24151. Разрушение полиамидных волокон и их защита. Цилль (Korrosion auf Polyamidfäden und ihre Verhütung. Zill H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 12, 620—622; Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 4, 211—212; Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 3, 167 (нем.)

Чулки и ткани из перлона и найлона быстрее изнашиваются вблизи з-дов, загрязняющих воздух кислыми парами и газами (CO_2, SO_2). Вредно влияют также на носкость чулок выхлопные газы автомашин. Быстрее изнашиваются чулки в больницах и клиниках вследствие воздействия паров фенола и крезола. Для предохранения чулок от воздействия окружающей среды и повышения гигроскопичности автор предлагает наносить на чулки запатентованную им несмываемую шлихту из поливинилового спирта и фосфатов, а также применять для чулок запатентованное им моющее средство. С. Б.

24152. Переработка медноаммиачного штапельного волокна купрама. Рейхле (Verspinnen von Cuprama-Fasern. Reichle), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, № 3, 133—139 (нем.)

Условия переработки волокна купрама в смеси с шерстью, перлоном, ацетатным и другими волокнами. Отличия волокна купрама от вискозного штапельного волокна. А. П.

24153 П. Способ получения полиуретановых соединений. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polyurethanverbindungen. Schlack Paul) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ФРГ 895528, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 686 (нем.)]

Полиуретаны получают при взаимодействии аминоспиртов или диаминов с COS в присутствии *трет*-аминов. При применении диаминов добавляют небольшое кол-во гликолей с двумя первичными группами и нагревают до прекращения выделения H_2S. Для р-ции могут применяться такие компоненты, как напр. триэтиламин, гексаметилендиамин, анизол, COS и декаметиленгликоль или 6-аминогексанол, триэтиламин и COS. Полиуретаны применяются для получения волокна. П. Ч.

24154 П. Прядильные растворы (Fiber forming solutions) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 160270, 6.01.55

Патентуется прядильный р-р сополимера акрилонитрила и винилпиридина (2—10%) или смеси полиакрилонитрила и поливинилпиридина (2—10%), содержащий 0,01—3,0 вес.% (от веса р-ра) H_2SO_4. П. Ч.

24155 П. Получение волокон или пленок по мокрому способу прядения (Method for obtaining fibres or films by the wetspinning and the wet-forming processes) [Chemstrand Corp.]. Англ. пат. 716827, 13.10.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, **31**, № 368, 86 (англ.)]

Патентуемый метод особенно применим для сополимеров, содержащих $\geqslant$ 70% акрилонитрила. Р-р сополимера в диметилацетамиде (I) выпрядается в осадительную ванну, содержащую смесь I и воды. Нити затем промываются и часть промывной жидкости возвращается в осадительную ванну. Подбирая конц-ию I в промывной жидкости и скорость подачи свежей воды, можно непрерывно подавать промывную жидкость в осадительную ванну, поддерживая конц-ию I не свыше 2%. З. Б.

24156 П. Улучшение методов обработки изделий из полимеров акрилонитрила. Хам (Acrylnitril 重合體から製造された製品の處理に關する改良. ハム J. E.), [Monsanto chemical Co.]. Япон. пат. 140, 14.01.53

Особенностью метода является получение волокна из сополимера, содержащего $\geqslant$ 80% акрилонитрила, растворенного в N,N-диметилацетамиде или N,N-диметилформамиде. Волокно хорошо окрашивается. З. Р.

24157 П. Способ получения нитей, волоса или щетины из поливинилхлорида. Лизеберг, Видман (Verfahren zur Herstellung von Fäden, Haaren oder Borsten aus Polyvinylchlorid. Lieseberg Friedrich, Widmann Hugo) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 920812, 2.12.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 2, 193—194 (нем.)]

В доп. к пат. 802263, в котором описан способ прядения р-ров поливинилхлорида в тетрагидрофуране (с вытяжкой) в воду или водн. р-ры, предлагается добавлять в тетрагидрофуран $\leqslant$ 8% (лучше менее 1%) воды. При этом значительно улучшаются условия прядения волокна, а также повышаются физ.-мех. свойства волокон, волоса, щетины. П. Ч.

24158 П. Приспособление для непрерывного прядения полимеров из расплава. Цоллер, Бауман, Фридерих (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Verformen, insbesondere Verspinnen organischer Hochpolymerer aus dem Schmelzfluß. Zoller Robert, Baumann Emil, Friederich Alfred) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 895501, 2.11.53. [Textil-Praxis, 1954, 9, № 3, 293 (нем.)]

После завершения поликонденсации или полимеризации расплав поступает в сборник, в котором подвергается эвакуации при т-ре, соответствующей т-ре последней стадии процесса полимеризации. Затем расплав охлаждается почти до т-ры затвердевания и далее непосредственно перед прядением вновь разогревается до т-ры прядения. Сборный сосуд находится под давлением, прядильный блок обогревается. Распределительный канал (обогреваемый) подводит расплав к отдельным прядильным местам, состоящим из насосиков и фильер. А. П.

24159 П. Способ получения волокон из спирторастворимых полиамидов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Fäden aus alkohollöslichen Polyamiden. Schlack Paul). Пат. ГДР 3710, 21.09.53

Патентуется способ получения волокон из спирт. р-ров полиамидов методом сухого прядения. Полученные нити непосредственно после прядения или дополнительно вытянутые нагреваются под натяжением. Для формования волокон применяются р-ры метилольных производных таких высокомолекулярных линейных полиамидов, которые сами мало или совсем не растворяются в спирте. Т. Ш.

24160 П. Способ получения волокон и пленок из растворов полиамидов (Verfahren zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden aus Lösungen von Polyamiden). Пат. ГДР 3734, 23.09.53

Патентуется способ получения волокон и пленок из р-ров полиамидов в летучем нейтр. р-рителе, отличающийся тем, что к р-рам прибавляются реакционноспособные в-ва, содержащие не менее двух алкиленимидогрупп. Применяются алкиленимины с основной третичной 1—2 алкилениминогруппой. Сформованные нити или пленки нагреваются при определенной т-ре до заметного уменьшения их растворимости. Т. Ш.

24161 П. Способ получения волокон из синтетических линейных продуктов поликонденсации. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Fasern aus synthetischen linearen Polykondensationsprodukten. Schlack Paul). Пат. ГДР 2313, 23.09.53

Способ отличается тем, что высокополимерные ли-

нейные продукты поликонденсации формуют в ленточки и последние скручивают с одновременным или последующим вытягиванием, причем перед скручиванием ленточки рекомендуется подвергнуть незначительному вытягиванию. Я. К.

24162 П. Вискоза (Viskose)[Courtaulds Ltd]. Австрал. пат. 158185, 26.08.54

Метод получения вискозного р-ра для произ-ва искусств. волокон и плёнок заключается в смешении ксантогената целлюлозы с разб. р-ром NaOH или водой. Процесс созревания вискозы проводится при повышенной т-ре. Обезвоздушивание вискозы происходит при растекании ее тонким слоем. Во время обезвоздушивания вискоза охлаждается до требуемой т-ры. Н. Н.

24163 П. Непрерывный способ получения искусственных нитей, волокон, пленок из вискозы (Process for the continuous manufacture of artificial threads, fibres, films and such like products from viscose) [Naamlooze Vennootschap Onderzoekingsinstituut Research]. Англ. пат. 704869, 3.03.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **30**, № 359, 84 (англ.)]

В пат. 692023 (РЖХим, 1955, 20199) описан непрерывный способ получения вискозного волокна, по которому формование волокна производится в прядильную ванну, содержащую 8% H_2SO_4 и 14% Na_2SO_4. Для регенерации ксантогенатная нить подвергается затем двум кислотным обработкам. Этот способ получения вискозных волокон может быть ускорен путем совмещения 2-й кислотной обработки с обработкой паром. При таких условиях формования после 1-й кислотной обработки степень этерификации ксантогенатной нити (значение γ) составляет 10 вместо 2, как указывалось ранее. После 2-й кислотной обработки и обработки паром $\gamma = 0{,}3$. После промывки горячей водой содержание серы в волокне составляет 0,04%. П. Ч.

24164 П. Способ получения извитых нитей, волокон или лент из вискозы. Грауман, Цецше (Verfahren zur Herstellung von gekräuselten Fäden, Fasern oder Bändern aus Viskose. Graumann Erich, Zetsche Walter). Пат. ГДР 3383, 24.09.53

Способ получения извитых нитей, волокон и лент из вискозы по пат. 3378 (РЖХим, 1955, 33385) отличается тем, что вискоза, содержащая ~6,5% щелочи, прядется в ванну с конц-ией серной к-ты 4—17%. М. Г.

24165 П. Обработка целлюлозных материалов гуанидиновыми смолами. Диксон, Вудберри (Treatment of cellulosic material with guanamine resins. Dixon James K., Woodberry Norman T.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2706718, 19.04.55

К р-ру ксантогената целлюлозы, используемому для получения целлюлозных материалов, добавляют 2—20 вес. ч. (на 100 ч. целлюлозы) неколлоидного продукта конденсации альдегида и производного гуанидина, напр. ацето-, пропио-, бутиро- или лаурогуанидина, бензо- или 3-тетрагидробензогуанидина, толугуанидина, нафтогуанидина, ксилогуанидина, β-цианопропиогуанидина или фенилацетогуанидина. Смола отверждается после регенерации целлюлозы с образованием целлюлозного материала с пониженной водопоглощаемостью. А. Ж.

24166 П. Отбелка вискозного шелка. Моримото и др. (Bleaching of rayon. Morimoto Saichi, et. al.) [Oriental Textiles Co.]. Япон. пат. 4814, 4815, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11075 (англ.)]

Из вискозного шелка после прядения удаляют CS_2, затем шелк промывают водой, обрабатывают р-ром, содержащим H_2O_2 или O_2 в масляной эмульсии, после чего промывают и сушат. Напр., кулич с шелком погружается в 1 *л* р-ра, содержащего 0,2—0,7 *г* эмульгирующего масла и 0,3—0,7 *г* NaClO при pH 4—7 (регулируется CH_3COOH), нагревается 50 мин. при 40°, промывается и сушится. П. Ч.

24167 П. Получение и применение щелочных растворов растительного белка. Миллидж, Найт (Production and use of alkaline vegetable protein solutions. Millidge Alfred F., Knight Claude L.) [Courtaulds, Ltd]. Канад. пат. 496970, 20.10.53

Водный щел. р-р растительного белка, пригодного для прядения волокон, содержит в качестве стабилизующего агента щел., щел.-зем. или аммоний цианиды в кол-ве не более 0,1% от веса жидкости, напр. NaCN. И. Э.

24168 П. Получение искусственных белковых волокон. Ферретти (Artifical filaments of protein. Ferretti A.). Австрал. пат. 160374, 20.01.55

Способ получения искусств. белковых волокон отличается тем, что белки еще до процесса формования сорбируют не менее одного растворимого N-содержащего соединения, напр. мочевину, тиомочевину или их производные, а также растворимые соли цианистоводородной к-ты и не менее одного соединения жирного ряда, которое взаимодействует с растворимым N-содержащим соединением. После формования волокна подвергаются дублению. П. Ч.

24169 П. Получение производных крахмала. Керр, Фосетт (Process for the production of starch derivatives and the resulting product. Kerr R. W., Faucette W. A.) [Corn Products Refining Co.]. Англ. пат. 714701, 1.09.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 2, A68 (англ.)]

При обработке крахмала в присутствии катализатора парами эпоксиалканов, напр. окисью этилена или пропилена, эпихлоргидрином и т. п., получаются оксиалкильные эфиры. В качестве катализатора могут быть использованы основания типа триэтаноламина и тетраалкиламмониевого основания. Из эфиров крахмала могут быть изготовлены пленки и волокна. Вязкость пасты из эфиров зернового крахмала при повышенной т-ре оказывается более высокой, а на холоду более низкой, чем из других видов крахмала. Крахмал из тапиоки дает р-ры с более стабильной вязкостью. А. П.

24170 П. Непрерывная отделка искусственного шелка. Баркер (Continuous processes for the production and treatment of artificial threads. Barker Sydney W.) [Lustrafil Ltd]. Канад. пат. 498103, 1.12.53

Нити проходят по спирали на поверхности двух роликов с перекрещенными осями. Вместе с нитями по поверхности этих роликов перемещается несколько гибких колец, изготовленных из резины, резиноподобных в-в, найлона или политена. А. П.

24171 П. Способ непрерывной отделки нитей жидкостями на парных цилиндрах (Vorrichtung zum Führen und Behandeln von künstlichen Fäden während der Flüssigkeitsbehandlung) [Lustrafil, Ltd]. Пат. ФРГ 862338, 8.01.53 [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 4, 342 (нем.)]

Нить движется по винтовой линии на поверхности двух цилиндров с перекрещенными осями. Оба цилиндра имеют вдоль образующей по одной продольной планке со скошенными краями. По длине планки разделяются проходами. А. П.

24172 П. Матирование синтетических волокон. Цоллер, Бубек (Verfahren zum Mattieren von vollsynthetischen Gebilden. Zoller Robert, Bubek Emil) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 870542, 16.03.53. [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 9, 811 (нем.)]

Полиакрилонитриловые волокна после отбелки активным хлором обрабатывают органич. восстанав-

ливающими в-вами и затем в той же ванне матирующими в-вами в присутствии эмульгаторов. А. П.

24173 П. Приспособление для формования волокон с различным поперечным сечением. Линденмейер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden mit Feinstruktur. Lindenmeyer Julius). Пат. ФРГ 894434, 26.10.53 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 3, 293 (нем.)]

Для создания различных форм поперечного сечения волокон прядильные отверстия в фильерах перекрываются задвижками или дисками, которые приводятся в движение и все время меняют сечение отверстий. Постоянное смещение задвижек создает изменяющуюся форму отверстий и сечения волокна. А. П.

24174 П. Подвешенная прядильная центрифуга. Хампел (Suspended-textile spinning centrifuges. Hampel H.). Англ. пат. 685839, 14.01.53 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 1, A19 (англ.)]

Подвешенная прядильная центрифуга состоит из прядильной кружки, расположенной ниже мотора и закрепленной на полом валу этого мотора, через который направляется выпрядаемая нить в кружку. Центрифуга подвешена с помощью карданового крепления, которое предохраняет приводной вал от внутренних напряжений. Размещение мотора и кружки по обе стороны подшипника обеспечивает спокойное вращение даже при 12 000—15 000 об/мин. В подвешенных центрифугах можно выпрядать куличи значительно большего веса, чем в обычных центрифугах с мотором, расположенным ниже кружки (так, напр., можно выпрядать куличи весом до 2000 *г* вместо 800 *г* при толщине 3 *см*). А. П.

24175 П. Приспособление для выгрузки куличей из прядильных центрифуг с вкладышем. Лёрхер (Vorrichtung zum Herausnehmen von Spinn- und Zwirnkuchen aus mit Einlagen versehenen Zentrifugentöpfen. Lörcher Erich) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ФРГ 881857, 2.07.53 [Textil-Praxis, 1953, 8, № 12, 1085 (нем.)]

Для выгрузки кулича на краю кружки закрепляется каркас, который поднимается над кружкой и наверху посередине имеет рычаг и рукоятку для подъема кулича. А. П.

24176 П. Способ получения тканей. Арнолд (Method of making fabric. Arnold Orlan M.). Пат. США 2684319, 20.07.54

Описан способ получения тканей из переплетенных термопластичных и нетермопластичных волокон. Нетермопластичные волокна покрывают слоем пластификатора для термопластичных волокон. Из термопластичных и обработанных нетермопластичных волокон получают ткани, причем при соединении оба вида волокон располагаются в определенном порядке. Затем волокна подвергают действию высокочастотного электрич. поля. Время воздействия и интенсивности электрич. поля подбирают таким образом, чтобы сплавить термопластичные волокна с покрытыми нетермопластичными волокнами в местах соединения. Остальная часть термопластичных волокон при этом не должна деформироваться. П. Ч.

24177 П. Производство пряжи из синтетических волокон с постоянной извитостью (Manufacture of permanently crimped yarns from fully-synthetic organic textile fibres) [Heberlein and Co., A.-G.]. Англ. пат. 707859, 21.04.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, 31, № 361, 84 (англ.)]

По обычному методу изготовления извитой пряжи из полиамидных, полиэфирных и поливиниловых соединений волокна с высокой круткой (К) наматывают на трубки, способные усаживаться, напр. картонные шпули. Затем погружают их в горячую воду, где пряжа и трубка подвергаются усадке, обрабатывают паром для фиксации К, перематывают пряжу, изменяя при этом К до желаемой величины. Но при этом методе получения извитости трубки разрушаются и использование их для повторной намотки затруднено. По новому методу получения извитой пряжи для намотки применяют металлич. трубки, поэтому в горячей воде пряжа и трубка не усаживаются. Но для того, чтобы получить оптимальную степень К после фиксации и перемотки, необходимо повысить К пряжи. Для расчета величины К пользуются следующей ф-лой: $T = 275000/(Д + 60) + 800$, где *Д* — денье пряжи, *T* — величина К. По рекомендуемому методу получают пряжу высокой К, наматывают ее на металлич. трубку, фиксируют К паром и перематывают пряжу до получения нормальной К. П. Ч.

24178 П. Нити из найлона. Хов, Ригли (Thread. Hove H. vom., Wrigley A. G.) [British Nylon Spinners, Ltd]. Англ. пат. 701202, 23.12.53 [Dyer, 1954, 111, № 2, 112—113 (англ.)]

Патентуется способ получения найлоновых нитей, пригодных для применения в швейной пром-сти. Для получения найлонового р-ра 30 ч. пропионовой к-ты, 25 ч. параформальдегида и 30 ч. пропанола нагревают до образования прозрачного р-ра. В этот р-р вносят 15 ч. волокна найлона и нагревают ~ 8 час. при 90° до растворения полимера. Окружная скорость вытягивающего цилиндра в 1,15 раза больше скорости питающего цилиндра и обеспечивает вытяжку пряжи на 15%. Конечная паковка нагревается 1 час при 110°. Разрывное удлинение обработанного волокна составляет 12% по сравнению с 20% для исходного волокна. Обработанная нить, предварительно слегка замасленная, применяется для шитья на промышленных швейных машинах. Прочность нити равна 5,3 *г/денье*. П. Ч.

24179 П. Способ производства эластичных текстильных материалов и изделий из них. Продон (Procédé d'obtention de matières textiles élastiques et nouveaux articles en résultant). Франц. пат. 1052673, 26.01.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, 31, № 8, 673 (франц.)]

Патентуется способ получения жгута из найлона с фиксированной круткой, состоящего не менее чем из 4 нитей, из которых 2 имеют постоянную, предварительно зафиксированную длину, а две другие способны усаживаться при нагревании. С. Б.

24180 П. Новые текстильные изделия, способ и устройство для их получения. Шезо (Nouveaux articles textiles ainsi que procédé et dispositif pour les obtenir. Chezaud Jean) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1051641, 18.01.54 [Teintex, 1954, 19, № 10, 787 (франц.)]

Новые текстильные изделия из термопластич. нитей синтетич. линейных поликонденсатов, напр. полиамидов, полиуретанов, полиэфиров, производных целлюлозы, напр. ацетатного волокна, виниловых полимеров или сополимеров, отличаются тем, что соседние нити в ткани сплавляют в определенных участках таким образом, чтобы они не могли больше разделяться в процессе эксплуатации изделий. Такой эффект получают путем плавления в определенных местах термопластич. материалов, из которых сделаны нити, напр. перфорируя ткань через одинаковые интервалы с помощью одной или многих игл, нагретых до надлежащей т-ры. О. С.

24181 П. Способ получения фетровых изделий. Максуэлл (Verfahren zur Herstellung von Filzprodukten. Maxwell Robert William) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4734, 8.10.54

Фетровые изделия могут быть получены путем свойлачивания слоя смеси неплавких природных волокон (волос, хлопок, джут и т. п.) с плавкими полиамидными волокнами. Слой смешанных волокон подвергается

прогреву под давлением при т-ре размягчения полиамидных волокон, причем эти волокна сильно усаживаются и образуют фетр. Так, напр., фетр может быть изготовлен из смеси 18% полиамидного волокна и 82% хлопка. А. П.

24182 П. **Способ получения прочного к стирке тканеподобного материала из целлюлозных волокон без прядения и ткачества. Эйзенхут** (Process for the manufacture of washable cloth-like material from cellulose fibres without spinning or weaving. Eisenhut O.) Англ. пат. 698123, 7.10.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 60, № 12, 517 (англ.)]

Прочный к стирке, тканеподобный материал получается без прядения и ткачества обработкой волокнистой массы (состоящей целиком или большей частью из регенерированной целлюлозы) 5—15%-ным р-ром NaOH при —5 до +25° в течение от нескольких секунд до 1 мин. с последующей нейтр-цией, промывкой и сушкой. Затем массу пропускают между тонкими сетками при слабом давлении. Получается материал с прочной и отчетливой отделкой. О. С.

См. также: 22634—22636, 22638, 23914

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

24183. **Активное вентилирование маслосемян на маслозаводах Укрглавраcжирмасло. Глимбоцкий Е. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 4, 7—8

Приведены техно-экономич. данные, полученные при применении активного вентилирования самосогревающихся семян подсолнечника, рыжика и льна, которое особенно эффективно для ликвидации гнездового согревания. Н. Ф.

24184. **Сушильный шкаф с дутьем для высушивания инфракрасным излучением. Хант, Ньюстадт** (An infrared, forced-draft, drying unit. Hunt W. Haward, Neustadt M. H.), Chemist — Analyst, 1953, 42, № 3, 72 (англ.)

Для высушивания семян (сои, льняного семени) перед определением масличности использовано далекое ИК-излучение. Образцы в лотках из перфорированного металла помещаются в железный шкаф, обогреваемый изнутри двумя ИК-радиаторами. Дно шкафа также перфорировано, что дает возможность во время сушки поддувать снизу воздух. Последняя операция служит как для ускорения процесса сушки (требуется 5 мин.), так и для предотвращения обугливания зерен. В. А.

24185. **Способы получения оливкового масла без применения салфеток. Мартинес-Морено** (La extracción de aceite de oliva sin capachos. Martinez Moreno Juan M.), Rev. industr. y fabril, 1954, 9, № 98, 618—622 (исп.)

Рассмотрены способы получения оливкового масла, которые могли бы заменить общепринятый в Испании способ прессования мезги маслин в салфетках. К. Г.

24186. **Экстракция растительных масел растворителями. Грайндрод** (Solvent extraction of vegetable oils. Grindrod John), Canad. Chem. Process, 1954, 38, № 11, 60, 62, 64 (англ.)

Описана работа основной аппаратуры экстракционной установки, оборудованной вертикальным ковшевым экстрактором. Испаритель шрота работает под вакуумом. В. Б.

24187. **Применение опытных установок по фильтрации и экстракции для обработки соевых бобов. Д'Акуин, Спадаро, Грейси, Ивс, Молейсон, Кнёпфлер, Кроветто, Гарднер, Викс** (Pilot-plant application of filtration-extraction to soybeans. D'Aquin E. L., Spadaro J. J., Graci A. V. Jr, Eaves P. H., Molaison L. J., Knoepfler N. B., Crovetto A. J., Gardner H. K., Vix H. L. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 12, 606—613 (англ.)

Приведены данные по исследованию процессов измельчения соевых бобов, их предварительной обработки, непрерывной экстракции в аппарате с пропеллерной мешалкой и непрерывной фильтрации на горизонтальном вращающемся вакуумфильтре диам. 0,9 *м*. Рекомендованы способы предварительной обработки измельченных соевых бобов. Отмечены положительные результаты проведения процессов экстракции и фильтрации непрерывным способом. В. Ж.

24188. **Фазовые отношения при вымораживании неочищенного арахисного масла из 85—15% смеси ацетон — гексан. Баучер, Ско** (Phase relations pertaining to the solvent winterization of crude peanut oil in 85—15 acetone — hexan mixture. Boucher Richard, Skau Evald L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 6, 268—270 (англ.)

Изучены фазовые отношения при вымораживании неочищ. арахисного масла по ранее описанной методике (Boucher R. E., Skau E. L., J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1951, 28, 501—504; Skau E. L. et al., J. Amer. Oil. Chemists Soc., 1950, 27, 556—564). При 3-часовой выдержке кол-во вымороженной из р-ра (состав р-рителя 85 вес. ч. ацетона и 15 вес. ч. технич. гексана) твердой фракции сырого арахисного масла тем больше, чем больше конц-ия масла в р-ре и чем ниже т-ра. Кривые «процент твердой фракции — конц-ия масла в вес.%» для неочищ. масла имеют больший наклон, чем для рафинированного. Над выделенными центрифугированием кристаллами имеется немного или совсем нет светлой жидкости. При охлаждении до —10° 40%-ного р-ра выдержка в течение 0,5; 1; 2 и 3 час. дает соответственно 3,5; 4,0; 4,2 и 4,1% твердой фракции. Для практич. работы рекомендуется вымораживание производить при —12° в течение 1 часа из 35%-ного р-ра. Проведение вымораживания из р-ра перед рафинацией, отбелкой и дезодорацией позволяет получать непосредственно вымороженное салатное масло и в отличие от вымораживания рафинированного масла исключает одно добавление р-рителя и его отгонку. В. Б.

24189. **Гигроскопические свойства жмыха. Думанский А. В., Демченко П. А., Демченко Л. Г.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 6—8

Исследование гигроскопических свойств подсолнечного шнекпрессового жмыха (Ж) в лабор. условиях и при его складском хранении показало, что он способен поглощать пары воды из атмосферы и тем больше, чем выше относительная влажность воздуха. Уменьшение относительной влажности воздуха вызывает отдачу влаги Ж. При этом равновесные значения содержания воды при поглощении ее Ж и при его обезвоживании в воздушной среде с различной относительной влажностью не совпадают: при обезвоживании они несколько выше, чем в случае насыщения парами воды. При длительном хранении Ж с влажностью >11—13% при относительной влажности воздуха >71% на поверхности Ж развивается грибок и появляется запах плесени. Г. Ф.

24190. **Этерификация свободных жирных кислот пшеничного масла (масла ростков пшеницы). Мартин, Кардона** (Esterificacion de los acidos grasos libres del aceite de germen de trigo con etanol. Martín D., Cardona S.), An. Real. soc., española fis. y quim., 1954, B50, № 11, 911—912 (исп.)

При получении концентратов токоферола из масла ростков пшеницы, содержащего более 4% свободных

к-т, рекомендуется этерификация к-т этанолом, что дает возможность снизить т-ру молекулярной перегонки к-т в виде их эфиров. К. Г.

24191. Причины своеобразия жира у рыб. Ловерн (Der Ursprung der Eigenart der Fette bei Fischen. Lovern J. A.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 7, 425—430 (нем.)

Указано, что жир рыб имеет две особенности: присутствие жирных к-т C_{14}— C_{24} (обычные животные и растительные жиры содержат к-ты C_{16} и C_{18}) и высокая степень ненасыщенности этих к-т. У некоторых рыб и морских животных состав жира, однако, резко отличается от обычного (напр., у некоторых видов акул и китов). Н. З.

24192. Извлечение жира из сухой рыбной муки. Эйнарссон, Синхьюбер, Уэртингтон (Fish processing. Expression of oil from dried fish meal. Einarsson Najalti, Sinnhuber Russell O., Worthington Oliver J.), J. Agric. and Food Chem., 1954, 2, № 18, 946—950 (англ.)

Описан сухой способ получения жира из рыбной муки прессованием, при котором сокращаются потери ценных пищевых в-в и исключаются затраты на испарение воды. Рыбная мука высушивается до 5—9% влажности и прессуется до содержания жира ~6%. Эффективность прессования — функция многих переменных: т-ры, времени прессования, которое, в свою очередь, зависит от ширины поршня пресса, возраста муки, первоначального содержания в ней жира и ее конечной влажности. Приведены эмпирич. ф-лы этих переменных, выведенные на основании исследований палтуса Atherestes stomias и других рыб. Способ позволяет доводить до нормы содержание жира в очень жирной кормовой муке. Р. К.

24193. Изучение противоокислительных свойств фосфатидов пшеничного зародыша. Приветт, Куаккенбуш (Studies on the antioxygenic properties of wheat germ phosphatides. Privett O. S., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 5, 169—171 (англ.)

Исследовано влияние фосфатидов пшеничных зародышей на самоокисление неочищ. масла этих зародышей и на самоокисление предварительно отбеленного и дезодорированного свиного жира. Фосфатиды, выделенные из масла пшеничных зародышей, подвергались 3-кратной промывке свежим ацетоном для освобождения от нейтр. масла. Ход окислительного процесса изучался путем измерения кол-ва поглощенного кислорода при 59 и 99° и определения перекисных чисел через установленные промежутки времени. Показано, что фосфатиды пшеничных зародышей задерживают накопление перекисей как в свежем, так и в частично окисленном масле этих зародышей, а также в свином жире. При этом отмечено отсутствие соответствия между кол-вом поглощенного кислорода и перекисными числами. Поглощение кислорода происходит без накопления титруемых перекисей и без выделения свободной водорастворимой фосфорной к-ты. Главным продуктом, повидимому, являются полимерные соединения. Г. Ф.

24194. Повышение активности медно-никелевого катализатора. Кац Б. А., Докл. АН УзССР, 1955, № 1, 37—39 (рез. узб.)

Показана возможность активирования Cu-Ni-катализатора (соотношение Cu : Ni = 1 : 3), широко применяемого для гидрирования жиров, добавлением к влажным Cu- и Ni-углекислым солям NH_4HCO_3. Углекислые соли осаждают 10%-ным р-ром Na_2CO_3 (избыток 70%) при 40°. Конц-ия р-ра смеси сернокислых солей Cu и Ni 10 *г/л* (в пересчете на металлы). К влажным углекислым солям добавляют NH_4HCO_3 (10% от веса влажных солей) и сушат при 50° 6 час. Добавка NH_4HCO_3 не замедляет сушку катализатора. Применение активированного катализатора позволяет вести гидрирование масел (напр., хлопкового) при более низкой т-ре. И. Г.

24195. Получение синтетических жирных кислот окислением мягкого парафина. Маньковская Н. К., Альтерман Г. Б., Москвина Г. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 4, 15—18

Показана возможность применения мягкого парафина (т. кип. 300—400°) для получения синтетич. жирных к-т. Применение мягкого парафина, вместо дрогобычского (т. кип. 380—480°), позволяет увеличить на 5% выход к-т C_5— C_9, а также и C_{10}— C_{16} (наиболее ценной фракции, заменяющей к-ты кокосового масла) за счет снижения выходов более высокомолекулярных к-т и кубового остатка. С. П.

24196. Изучение полиморфизма натуральных жиров методом дилатометрии. Воронова Е. Г., Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молоч. пром-сти, 1955, № 4, 77—82

Полиморфизм натуральных жиров (говяжьего, бараньего и свиного) и масла какао, а также некоторых индивидуальных однокислотных триглицеридов изучался с помощью объемного дилатометра и дилатометра-пластометра. Даны описания и схемы обоих приборов, а также основные результаты исследований. Рекомендуется практическое применение дилатометрич. кривых для определения процентного содержания твердых и жидких фракций в жире при данной т-ре. Автор исходит из предположения, что при 0° жир, в частности говяжий, не содержит жидких фракций. М. А.

24197. Определение этерифицированных масел. Романи, Валентинис (Sul riconoscimento degli olii esterificati. Romani Bruno, Valentinis Gastone), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 1, 7—9 (итал.)

Описаны различные методы определения присутствия этерифицированных глицерином жирных к-т растительных масел в продажных пищевых жирах. Даны результаты проверки метода Каннери и Маркони, основанного на цветной р-ции дитизона с цинком, окись которого используется в качестве катализатора в процессах расщепления и этерификации. При анализе ряд масел дал положительную р-цию, однако следует учесть, что присутствие цинка и свинца (с которым дитизон также реагирует) может быть следствием использования их в качестве конструктивных материалов в трубах, аппаратах и хранилищах. Это снижает ценность метода. А. Я.

24198. Условия хранения мыла. Смит (The proper storage of soap. Smith Paul I.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, 64, № 4, 297—299 (англ.)

Указано, что мыло должно выдерживаться при низкой т-ре для предотвращения прогоркания. Помутнение во время хранения объясняется отпотеванием, образованием кристаллов. Во избежание этих явлений не следует допускать при хранении резких колебаний т-ры. Мыло холодной варки в течение первых 24—48 час. должно поддерживаться теплым и охлаждаться в формах в течение недели и более. Ф. Н.

24199. Применение металлических мыл для приготовления мастик и сапожных кремов. Кселик (Anwendung von Metallseifen in Bohnermassen und Schuhcremes. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 8, 222—224 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рекомендуется добавление небольших кол-в металлич. солей стеариновой к-ты к воскам (или церезинам) при приготовлении мастик для полов и кремов для обуви. Для жидких мастик применяются смеси моно-, ди- и тристеаратов Al, придающие воску желтую окраску,

предупреждающие разделение жидкой массы и делающие ее однородной, а также повышающие т-ру вспышки и снижающие т-ру затвердевания. Для твердых мастик применяются, кроме стеаратов Al, стеараты Li, Mn, Ca, Zn и Mg; последние обладают свойством ослаблять желтую окраску, сообщаемую массе стеаратами других металлов. Добавление стеаратов Al в сапожный крем улучшает его структуру и обеспечивает стабильность окраски при хранении в стеклянной или железной таре. Г. М.

24200. **Ленточный (прокатный) с охлаждением пресс непрерывного действия. Зутер** (Die kontinuerliche Kühlstrangpresse. Suter A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 8, 219 (нем.)

Описаны два варианта установки для непосредственной переработки свежесваренного ядрового мыла в готовую продукцию: 1) для изготовления ядрового мыла, приготовленного из высокоплавких жиров, и 2) для ядрового мыла с содержанием жиров 62—48%. Преимуществами установки являются непрерывность процесса, отсутствие обрезков, незначительность занимаемой площади, большая экономия в рабочей силе. П. К.

24201. **Витаминизация растительного масла. Девятнин В. А., Захарова М. П.,** Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, 5, 193—195

Опыт витаминизации рафинированного подсолнечного масла концентратом, содержащим 160 000 м. е. витамина А в 1 *г*, показал, что наличие витамина А в кол-ве 2500—8000 м. е. в 100 *г* подсолнечного масла совершенно не сказывается на органолептич. свойствах продукта. За время хранения обогащенного витамином А подсолнечного масла в течение 10 месяцев при комнатной т-ре потерь витамина А обнаружено не было. Б. З.

24202. **Свойства растворов поверхностноактивных веществ и мыла. Саха** (The properties of surface active ageuts and soaps in solution. Saha A. M.), Indian Soap J., 1954, **19**, № 10, 250—265 (англ.)

Рассмотрены свойства р-ров поверхностноактивных в-в, гидролиз мыла в р-рах, критич. конц-ия образования мицелл и солюбилизация. Отмечено, что конц-ия, при которой достигается миним. поверхностное натяжение (ПН), понижается с возрастанием мол. веса соединений в гомологич. ряду; влияние двойной связи противоположно влиянию увеличения мол. веса. Различные полярные группы мало влияют на величину миним. ПН. Р-ры K-солей обеспечивают более низкое ПН, чем р-ры Na-солей. Прибавление Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_3PO_4, Na_2SiO_3 и NaOH повышает ПН р-ров гидролизующихся поверхностноактивных в-в и понижает ПН негидролизующихся в-в. Прибавление солей понижает критич. конц-ию образования мицелл. Ф. Н.

24203. **Зависимость моющего действия от молекулярной структуры алкилбензолсульфонатов. Баумгартнер** (Relation of molecular structure to detergency of some alkylbenzene sulfonates. Baumgartner F. N.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 6, 1349—1352 (англ.)

В ряду додецилбензолсульфоната натрия максимум моющего действия проявляется в том случае, когда бензольное кольцо присоединено к третьему углеродному атому алкильной цепи. Прибавление Na_2SO_4 повышает моющее действие более растворимых членов ряда. В противоположность моющему действию смачивающая способность и поверхностное натяжение р-ров улучшаются по мере перемещения бензольного кольца к центру алкильной цепи. Не установлено прямой зависимости между поверхностным натяжением и моющим действием р-ров исследованных соединений. Ф. Н.

24204. **Оценка эффективности карбоксиметилцеллюлозы в моющих средствах с помощью лабораторных стирок. Карабинос, Капелла** (Launderometric determination of CMC in detergents. Karabinos J. V., Kapella G. E.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 12, 48—49, 113 (англ.)

Лабораторными стирками установлено, что способность карбоксиметилцеллюлозы (I) предохранять ткань от повторного отложения загрязнений убывает с повышением pH моющих р-ров от 7 до 10 и возрастает с увеличением кол-ва I в р-ре. Ф. Н.

24205 П. **Процесс и аппаратура для извлечения масел и жировых веществ тяжелыми или легкими растворителями. Фабр** (Procédé d'extraction des huiles et corps gras par solvants lourds ou légers et appareillage de mise en oeuvre. Fabre R.). **Франц. пат.** 1079614, 1.12.54 [Oléagineux, 1955, **10**, № 4, 295 (франц.)]

Смесь кипящего р-рителя и его паров поступает в верхнюю часть экстрактора; экстракция происходит по пути движения р-рителя сверху вниз. В нижней части экстрактора имеется фильтрующая поверхность. Г. Ф.

24206 П. **Процесс извлечения жиров посредством образования эмульсий, полученных из жирового сырья растительного или животного происхождения и последующей обработки этих эмульсий. Гао** (Process for the extraction of emulsions from oleaginous materials, of animal or vegetable origin, and for the aftertreatment of such emulsions. Kao W. S.). Англ. пат. 728502, 20.04.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2956, 1474 (англ.)]

Процесс отличается тем, что экстракцию ведут путем настаивания или выщелачивания жирового сырья, находящегося в виде хлопьев, муки или порошка, водн. р-ром мыла или эмульгатора с последующим отделением остатка от эмульсии. Очень быстрое извлечение осуществляется без применения гидравлич. пресса, причем одновременно можно извлекать и белки. С. П.

24207 П. **Извлечение неомыляемого из растительных масел и в особенности каротиноидов из пальмового масла** (Extraction de l'insaponifiable des huiles végétales et notamment des caroténoides de l'huile de palme) [La Carotène Francais Soc. An.]. Франц. пат. 1060264, 31.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1176 (франц.)]

Масло омыляется обычным способом при т-ре $\leqslant 105°$, после чего неомыляемое извлекается из мыла дихлорэтаном или дихлорметиленом. Г. Ф.

24208 П. **Процесс регенерации жиров и масел. Чалонер, Мак-Николл** (Process for recovering fats and oils. Chaloner Sidney Daniel, McNicoll David) [Hugh Thomas Noble, Cheshire]. Пат. США 2706201, 12.04.55

Процесс регенерации масел, жиров и восков из адсорбирующих земель (АЗ) заключается в том, что смесь АЗ с 2—4-кратным кол-вом воды, нагретую до 60°, смешивают с NaOH в кол-ве, достаточном для нейтр-ции АЗ в присутствии детергента. Смесь перемешивают и затем добавляют еще NaOH, необходимый для образования мыла и отделения таким образом масел, жиров и восков, поднимая одновременно т-ру до 100°. Н. С.

24209 П. **Способ обработки каолина. Бауэр** (Verfahren zur Behandlung von Bleicherde. Bauer Hilda). Пат. ГДР 5091, 3.05.54

Патентуется способ обработки каолина, применяемого для очистки кислых масел (минеральных и растительных), заключающийся в обработке р-ром гидрата окиси, карбоната или бикарбоната Na, K, или NH_4, $Ca(OH)_2$ и высушивании при нагревании в вакууме. Р-рители: CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH, C_4H_9OH, этиленгликоль, глицерин и циклогексанол.

Жидкость применяется в таком кол-ве, чтобы в процессе обработки получилась хорошо перемешивающаяся пастообразная масса. Пример: каолин обрабатывают двойным по весу кол-вом NaOH в CH_3OH (на 100 г CH_3OH 4 г NaOH) и 15 мин. перемешивают при 40°. Жидкость удаляют, промывают дважды равным объемом CH_3OH, отгоняют спирт, повышая т-ру до 110°. Полученный каолин обрабатывают конц. H_2SO_4 для удаления смолы, 150 вес. ч. масла кипятят 0,5 часа при перемешивании с 1,5 вес. ч. обработанного таким образом каолина при 90°. А. Б.

24210 П. Усовершенствования в обработке животных и растительных жиров (Perfectionnements au traitement d'huiles animales et végétales) [Unilever N. V., Lever Brothers and Unilever Ltd]. Франц. пат. 1077512, 9.11.54 [Oléagineux, 1955, **10**, № 4, 296 (франц.)]

Патентуется способ контроля процесса гидрогенизации растительных масел и жирных к-т, основанный на измерении диэлектрич. постоянной продукта гидрогенизации, так как между этим показателем и степенью ненасыщенности продукта существует линейная зависимость. Способ допускает автоматизацию контрольных измерений. Г. Ф.

24211 П. Обработка глицеридов масел и конечные продукты. Маттил (Treatment of glyceride oils and the resulting product. Mattil Karl F.) [Swift and Co.]. Пат. США 2631156, 10.03.53

Улучшенный метод разделения глицеридов на высоко- и низкоплавкие компоненты включает диспергирование жирной массы небольшим кол-вом сульфида высокомолекулярного алкилзамещенного эфира натриевой соли арилкарбоновой к-ты и охлаждение массы до кристаллизации высокоплавкого компонента. Образовавшиеся кристаллы легко отделяются затем от жидкой части, содержащей продукт с низкой т-рой плавления. Н. С.

24212 П. Способ расщепления жира. Браун (Process of hydrolyzing fat. Brown Alexander C.) [Emery Industries, Inc.]. Канад. пат. 503983, 29.06.54

Способ гидролитич. расщепления жира состоит в том, что процесс проводится непрерывно противотоком в колонне под высоким давлением, причем вода, с т-рой не превышающей 100°, вводится в верхней части колонны, а жир — в нижней части при той же т-ре; соотношение вода: жир равно 6 : 10. Сравнительно холодные жирные к-ты выгружаются из верхней, а глицериновая вода из нижней части колонны. При этом осуществляется прямой теплообмен внутри колонны в верхней ее части между поступающей водой и отходящими к-тами и в нижней части между сравнительно холодным жиром и сравнительно горячей глицериновой водой; средняя часть колонны между зонами теплообмена нагревается для достижения т-ры расщепления $>180°$ (напр., 240—250°). В колонне для непрерывного противоточного расщепления при высоких давлениях и т-ре, нижняя часть в основном свободна от элементов, затрудняющих движение потоков, а в верхней части находится ряд отбойных перегородок и под ними перфорированная тарелка; непосредственно перед ней находится нагреватель, подающий острый пар в содержимое колонны; второй нагреватель для подачи острого пара расположен в нижней части. Между нагревателями должно быть пространство, равное 80—90% от общего объема колонны. А. Я.

24213 П. Отделение олеиновой кислоты от стеариновой и пальмитиновой кислот. Хорр (Separation of oleic acid from stearic and palmitic acids. Hoerr Charles W.) [Armour and Co.]. Пат. США 2705723, 5.04.55

Усовершенствование процесса отделения олеиновой к-ты от стеариновой и пальмитиновой к-т при кристаллизации смеси к-т из ацетонитрила заключается в том, что в стадии охлаждения и начала кристаллизации стеариновой и пальмитиновой к-т добавляют 3—25 вес.% воды (по отношению к общему весу воды и ацетонитрила) для увеличения избирательной растворимости олеиновой к-ты в ацетонитриле и увеличения температурного интервала, при котором она смешивается с ацетонитрилом во всех отношениях. Н. С.

24214 П. Разделение жирных кислот рисового масла. Сакураи (Separation of rice-oil fatty acids. Sakurai Hiroshi). Япон. пат. 979, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14258 (англ.)]

Смесь жирных к-т рисового масла с числом омыления (ЧО) 203,2 и ИЧ 107,3 разделяют перегонкой на три части: (а) 29,1% с ИЧ 90,1; (б) 31,4% с ИЧ 103,6; (в) 32,3% с ИЧ 124,2. Затем (а) в равном кол-ве бензола перемешивают с 2-кратным по весу кол-вом мочевины в равном кол-ве воды в течение часа при 25°. Осадок продукта присоединения мочевины отфильтровывают, промывают бензолом и разрушают горячей водой. Получают 25,9% жирных к-т с ИЧ 17,6. Таким же образом обрабатывают (в) в бензоле 4-кратным кол-вом мочевины в 2,8-кратном кол-ве воды, получая 54,2% жирных к-т с ИЧ 92,4 и 43,9% жирных к-т с ИЧ 163,4. Н. Л.

24215 П. Процесс и аппаратура для переэтерификации жиров посредством свободных жирных кислот. Блумен (Procédé et appareillage pour la transestérification ou interestérification des matiéres grasses au moyen d'acides gras libres. Bloemen F. H. H. H.). Франц. пат. 1034149, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2804 (нем.)]

Патентуется метод переэтерификации сложного эфира глицерина одной или несколькими свободными жирными к-тами (менее летучими, чем жирные к-ты, содержащиеся в жирных в-вах) путем фракционированной дистилляции в присутствии катализатора. Выгодно употреблять ректификационную колонну с дефлегматором. Н. Ф.

24216 П. Очистка продуктов окисления парафина. Нелсон (Purification of crude wax-oxidates. Nelson John Walter) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2698336, 28.12.54

Предложен способ очистки смеси сырых продуктов окисления парафина с высоким содержанием жирных к-т от C_{18} и выше, с числом омыления 100—500, полученных при окислении микрокристаллич. парафина (C_{34} — C_{55}). Продукты окисления экстрагируют при определенных т-ре и давлении кипящим органич. полярным р-рителем (отношение р-рителя к продуктам окисления от 6 : 1 до 10 : 1 по весу). Из экстракта выделяют продукты окисления, которые подвергают повторной экстракции насыщ. углеводородом, содержащим 3—12 атомов С в молекуле (отношение р-рителя к продуктам окисления от 2 : 1 до 12 : 1 по весу). Полученные продукты промывают последовательно водой и минер. к-той и выделяют из р-ра. Г. Ф.

24217 П. Состав против образования пены. Жаккар, Штоккар (Composition for combating foam. Jaccard Gaston, Stockar Klaus) [Sandoz Ltd]. Пат. США 2695892

Противопенный состав содержит в качестве активного ингредиента ди-*н*-бутиловый-, диизобутиловый- или ди-*втор.*-бутиловый эфир глицерина, а также неионогенный эмульгатор (1 : 1) — алкильный эфир полигликоля или алкилфениловый эфир полигликоля в кол-ве, необходимом для эмульгирования состава в воде. Г. С.

См. также: 22040, 22121, 22362

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

24218. Определение углеводов по методу Бертрана. **Пархоменко А. В.** Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 4, 75—76

Отфильтровывание жидкости от осадка закиси меди заменено центрифугированием. Осадок при центрифугировании уплотняется, и жидкость полностью удаляется декантацией. Осадок вместе с избытком фелинговой жидкости переносят в центрифужный стаканчик, центрифугируют 2 мин. при 2000 об/мин., промывают теплой водой до исчезновения щел. р-ции; центрифугирование после промывания продолжается 2 мин. Т. С.

24219. Метод Сербия для определения несбраживаемых редуцирующих сахаров. Цербан, Сатлер, Фейнстейн (Serbia's method for determination of unfermentable reducing sugars. Zerban F. W., Sattler Louis, Feinstein Miriam), Sugar, 1954, 49, № 2, 40—41 (англ.)

Метод определения несбраживаемых редуцирующих в-в (РВ), предложенный Сербия, предусматривает предварительную очистку р-ров ионитами для удаления РВ, не являющихся сахарами, и последующее определение редуцирующих сахаров обычным путем с Фелинговым р-ром. Проверка этого метода на различных мелассах при применении в качестве ионитов пермутита А и цеокарба Н показала, что по сравнению со стандартным методом (сбраживание с помощью хлебопекарных дрожжей) метод Сербия дает в 2,2 раза меньшее содержание несбраживаемых РВ. Хроматографич. анализ не помог распознать природу в-в, обладающих редуцирующей способностью и не являющихся моносахаридами. Г. Б.

24220. О растворимости карбонатов и окиси магния в растворах сахарозы. Денисов П. В., Белова О. И., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1955, № 6, 101—108

Изучалась растворимость соединений Mg в 5, 10 и 20%-ных р-рах сахарозы при 20, 30, 40, 55° и т-ре кипения. Увеличение растворимости MgO с повышением конц-ии сахарозы при невысоких т-рах (0,282 *мг-экв* MgO в 100 *мл* 5%-ного сахарного р-ра при 20° и 0,601 *мг-экв* в 20%-ном сахарном р-ре; то же для 40°—0,159 и 0,392 *мг-экв*) происходит за счет образования сахаратов. Уменьшение растворимости MgO при повышении т-ры (для (10%-ного сахарного р-ра 0,366 *мг-экв* MgO в 100 *мл* р-ра при 20° и 0,091 *мг-экв* при т-ре кипения) обусловлено значительным гидролизом сахаратов магния. Растворимость нормального карбоната магния несколько увеличивается с повышением конц-ии сахарозы (1,95 *мг-экв* MgO в 5%-ном р-ре сахарозы при 20° и 2,17 *мг-экв* в 20%-ном сахарном р-ре) и уменьшается с повышением т-ры (в 10%-ном сахарном р-ре растворимость при 20° составляет 2,01 *мг-экв* MgO, в то время как при т-ре кипения 0,661 *мг-экв*). Закономерность растворимости основного карбоната в зависимости от т-ры и содержания сахарозы сохраняется та же, что и для нормального карбоната магния, с той лишь разницей, что абс. значения растворимости для основного карбоната значительно меньше. Г. Б.

24221. Особенности хранения свеклы в западных областях Украины. Шемякин П. Н., Рискина С. Р., Воронова М. С., Тр. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, 1955, № 3, 3—20

На основе изучения: особенностей хим. состава свеклы, устойчивости свеклы при хранении в зависимости от условий произрастания, влияния бора и марганца на устойчивость свеклы при хранении, эффективности известкования свеклы при укладке ее в кагаты, кинетики потерь сахара и изменения качества свеклы при хранении — даются рекомендации по организации и технике хранения свеклы в Черновицкой и других областях Западной Украины. Отмечается, что свекла Черновицкой области характеризуется низким отношением несахаров к сахару и обладает весьма высокой естественной устойчивостью к микроорганизмам кагатной гнили и может храниться с незначительными изменениями хим. состава до середины февраля, т. е. длительность произ-ва может быть доведена до 150—160 суток, внекорневая предуборочная подкормка свеклы бором и марганцем не оказывает влияния на естественную устойчивость свеклы; известкование свеклы при укладке в кагаты не дает положительного эффекта. Г. Б.

24222. Сатурация жидкого сиропа — экономически оправдавший себя процесс на сахарном заводе на Тайване. Бао-Ю Ло, Син Юань, Гун-Хуа Лю (Middle juice carbonation process aids economies in Taiwan sugar factory. Pao-Yu Loh, Hsing Yuan, Kwong-Hwa Liu), Sugar, 1955, 50, № 3, 34—36 (англ.)

Семилетний опыт работы тростниково-сахарного з-да подтвердил высокую экономич. эффективность следующей схемы очистки сока: к сырому соку, нагретому до 70°, добавляют известковое молоко, контролируя этот процесс по бромтимолсиней бумажке; преддефекованный сок, после подогрева, сгущают в выпарке пятикратного действия до плотности жидкого сиропа, который направляют в котел 1-й сатурации, где он подвергается обработке CaO и CO_2; отфильтрованный жидкий сироп 1-й сатурации вторично обрабатывают CO_2 до оптимальной р-ции по конгокрасной бумажке, нагревают и фильтруют; вторично отфильтрованный сироп сульфитируют, нагревают и сгущают до нормальной плотности густого сиропа в отдельной выпарке четырехкратного действия; густой сироп сульфитируют и дальше процесс ведут по обычной схеме. Применение описанного процесса очистки сока резко уменьшило потребность в извести и снизило потери сахара в фильтрпрессной грязи. Г. Б.

24223. Исследования по вопросу о составе и образовании свекловичных меласс. Шнейдер (Untersuchungen über die Zusammensetzung und Bildung von Rübenmelasse. Schneider F.), Zucker, 1955, 8, № 10, 220—227 (нем.)

В средних образцах меласс из 41 свеклосахарного з-да ГФР определены сухие в-ва, сахароза и рафиноза, доброкачественность, азот, зола общая, K_2O, Na_2O и CaO и вычислены соотношения между сахарозой и остальными составными частями сухого в-ва мелассы. Самое большое патокообразовательное действие имеют катионы K, Na и Ca. Должно быть также учтено влияние органич. несахара. Возможно, что достаточно вычислить коэфф. для азота, чтобы с достаточной точностью определить влияние органич. несахара на патокообразование. Тогда было бы возможно с помощью коэфф. для азота и каждого из катионов K, Na и Ca вывести ф-лу для расчета выхода патоки. Исследованием ИК-спектра сухого в-ва мелассы, равномерно распределенного в KBr и подвергнутого давлению в 8000 *атм*, установлено, что нет оснований предполагать существование в мелассе молекулярных связей между сахарозой и солями. Л. Ш.

24224. Современное состояние контроля варки сахара, в частности кондуктометрическим способом. Киндт (Lo stato attuale del controllo della cottura particolarmente per ciò che riguarda il controllo conduttometrico considerazioni varie. Kindt C. G.), Ind. saccarif. ital., 1954, 47, № 7—8, 300—302 (итал.)

Рекомендуется кондуктометрич. метод контроля варки сахара, внедренный на сахароваренном и рафинадном з-де в Болонье. А. Я.

24225. Автоматическая преддефекация. Перк (Automatic pre-liming. Perkchs G. M.), S. Afric. Sugar J., 1954, **38**, № 6, 371, 373, 375 (англ.)

На тростниковосахарных з-дах для очистки сока применяется сульфо-дефекация, при которой известь добавляется дважды — в большем кол-ве на преддефекацию для доведения щелочности сока до требуемой величины и второй раз — в небольшом кол-ве к соку после сульфитации. Описывается аппарат, позволяющий автоматически добавлять известковое молоко, пропорционально кол-ву поступающего в преддефекатор сока. Г. Б.

24226. Фотоэлектрические измерения для оценки индийских сахаров. Вайдия, Сен (Photoelectric measurements on grading of Indian sugar. Vaidya W. M., Sen D.), J.Scient. and Industr. Res., 1954, **A13**, № 12, 568—574 (англ.)

В Индии вырабатывают 15 сортов сахара: по размерам кристалла различают 5 сортов сахара, каждый из которых, в свою очередь, делится на 3 сорта в зависимости от цветности. Для определения цветности сахара в пределах всех 15 сортов были испробованы спектрофотометры, основанные на фиксировании отраженного от поверхности кристаллов света с применением простого и двойного монохроматоров и люметрона. Установлено, что при помощи фотоэлектрич. измерений можно дать достаточно точную характеристику по цветности, приближающуюся к визуальной оценке. Г. Б.

24227. Изучение химического состава веществ, содержащихся в мути очищенных тростниковосахарных соков. Форт, Смит (Studies of the chemical composition of materials causing turbidity in clarified sugarcane juices. Fort C. A., Smith B. A.), Sugar J., 1954, **17**, № 6, 18, 21, 32 (англ.)

В очищ. соке после дефекации и отстаивания муть состоит из нерастворимых в-в с очень малыми размерами частиц, ясно выраженный колл. характер имеет только часть их. Наличие в соке мути увеличивает вязкость сиропов и паток и ухудшает фильтрационную способность р-ров сахара-сырца. При исследовании состава мути, выделенной при помощи суперцентрифуги Шарплься (при 45 000 об/мин), было установлено, что содержание мути в зависимости от сорта сахарного тростника, из которого получали очищ. сок, колеблется в пределах 0,18—0,72% к весу сухих в-в сока; 72% мути составляют органич. в-ва, $\sim^2/_3$ из которых относятся к жирам, белку и крахмалу, а $^1/_3$ не была идентифицирована. Большая часть золы состоит из кремнезема; в составе некремнеземной части золы найдены Fe, Al, Ca, Mg и P. Опыты с диализом показали, что значительная часть минер. состава золы входит в органич. комплекс. Элементы мути содержатся в сахаре-сырце после аффинации и удаление путем центрифугирования мути из р-ра сахара-сырца резко улучшает варку утфеля и повышает качество сахара. Г. Б.

24228. Механические свойства водных растворов макромолекулярных веществ. Кёлер (Mechanische Eigenschaften wäßriger Lösungen von makromolekularen Stoffen. Köhler Rudolf), Stärke, 1955, **7**, № 4, 76—81 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены механич. свойства (вязкость, текучесть и др.) водн. р-ров макромолекулярных в-в (крахмала и др.). Возможны 4 идеальных случая: р-ры со структурной вязкостью; паста (рвущаяся); студни; вязкие р-ры со склонностью к образованию нитей. Даны диаграммы вязкости и «кривых истечения» для разных систем. Изложены соображения о структурных изменениях крахмала при различной степени его модификации. Н. Б.

24229. Обезвоживание крахмала и декстропура в поле инфракрасных лучей. Маурер (Entwässerung von Stärke und Dextropur im Infrarot-Strahlenfeld. Maurer Wolfgang), Stärke, 1955, **7**, № 3, 56—64 (нем.; рез. англ.)

Изложены теоретич. основы ИК-излучения и вопросы установления и рационального размещения облучающих ламп. Дана схема облучающей установки на 4, на 5 и 9 ламп для опытной сушилки. При высушивании проб картофельного крахмала в ИК-поле для достижения постоянного их веса достаточно 30—35 мин. вместо 3 час. в сушильном шкафу; потребление электроэнергии снижается на 83—80%. Аналогичные результаты были получены при высушивании кукурузного крахмала и декстропура (глюкозы). Способ высушивания ИК-лучами рекомендуется для применения в лабор. практике. Для решения вопроса о промышленном использовании ИК-лучей исследовали влияние на процесс сушения конструкции сушильного пода (различные варианты его изоляции), толщины слоя высушиваемого материала и его структуры, действия рефлекторов для отражения лучей. Приведен подсчет уд. расхода электроэнергии для промышленной сушилки на 56, 25 *кв* при различных вариантах нанесения слоя высушиваемого продукта (без и с промежуточной провальцовкой его). Отмечается, что сушка с использованием отработанного пара более рентабельно, чем ИК-лучами. Н. Б.

24230. Новый прибор для испытания прочности пектиновых студней и стандартизации пектиновых препаратов. Шульц (Ein neues Pektinometer für Festigkeitsprüfungen von Pektin-Gelen und Standardisierung von Pektin-Präparaten. Sulc D.), Fette und Seifen, 1954, 56, № 10, 820—823 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано существующее положение в области стандартизации пектиновых препаратов, вырабатываемых в жидком и сухом виде. Дана ф-ла для расчета «градусов» студнеобразования («желирования») пектина в зависимости от прочности стандартного пектинового студня, приведены примеры вычислений. Существующие приборы и способы для определения прочности или упругости студня либо не дают характеристики тех свойств, которые имеют практич. ценность для произ-ва, либо же имеют сложное устройство и требуют слишком много времени и большого кол-ва испытуемого материала. Предлагаемый прибор принят в практике произ-ва в Югославии. Он может быть использован для точных измерений и дает хорошо воспроизводимые значения. Прибор основан на характеристике прочности пектинового студня по усилию, необходимому для пробивания слоя студня толщиной 1 *см* пневматич. путем. Прочность студня выражается в *мм* водяного столба или в *г/см*^{2} на основании отсчета в момент пробивания студня по шкале вакуумметра, связанного с прибором. Изложена методика работы. Приведены данные, полученные по предлагаемому способу для 4 образцов пектина, и показана на кривых зависимость прочности студня от дозировки для каждого образца пектина. Показания прибора переведены в «градусы» студнеобразования («желирования»). Исследование дает возможность учесть качество пектиновых препаратов (а также пектинсодержащего сырья) и регулировать рецептуру студнеобразных изделий; для чего даны расчетные ф-лы. Л. С.

24231. Получение оболочек из пектата кальция. Уоллер, Бейкер (Application of the reversion of the molecularly dehydrated sodium phosphates in filming. Waller George R., Jr, Baker George L.), J. Agric. and Food Chem., 1953, 1, № 20, 1213—1219 (англ.)

Сообщение о возможности получения прочных, прозрачных и безвкусных пленок из пектата кальция для покрытия пищевых продуктов. Для предварительного растворения пектата кальция используют безводн. фос-

фаты. Показано, что наиболее прочные пленки образуются при применении метафосфатов (препараты «Calgon» и «RS Calgon») при pH 3 и невысокой т-ре. Г. Н.

24232 П. Продукт реакции ZnO и альдоновых кислот. Честер (Reaction product of zinc oxide and aldonic acids. Chester Allan E.) [Poor and Co.]. Пат. США 2701811, 8.02.55

Для получения растворимого в кислотах глюконата Zn водн. р-р глюконовой к-ты, содержащей небольшое кол-во глюкозы, нагревают до расплавления кристаллич. лактона, затем к этому р-ру добавляют ~1 моль не содержащей свинца ZnO на каждые 2 моля глюконовой к-ты, нагревают полученную смесь при размешивании до растворения ZnO, охлаждают полученную жидкость до образования воскообразного твердого в-ва с некоторым кол-вом находящейся сверху жидкости, удаляют жидкость и сушат твердый продукт. О. С.

24233 П. Гидролиз пшеничного крахмала. Уолш, Гудман, Левитт (Conversion of wheat starch. Walsh James F., Goodman Abraham H., Levitt David M.) [Doughnut Corp. of America]. Канад. пат. 491693, 31.03.53

Для получения из пшеничного крахмала кристаллич. глюкозы крахмальное молоко, содержащее 2—4% белков и 15—24% крахмала, после гидролиза в одну ступень, сгущения и охлаждения до 55° обрабатывается протеолитич. ферментами. Закристаллизовавшаяся глюкоза центрифугируется для удаления растворимых протеинов. При уваривании гидролизата применяются средства для подавления пенообразования. Дана технологич. схема произ-ва. Н. Б.

24234 П. Крахмальный сахар. Аида, Хаясибара (Starch sugar. Aida Tadayuki, Hayashibara Ichiro). Япон. пат. 1726, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4872 (англ.)]

Крахмал осахаривается к-той с применением высокочастотных электрич. волн в 12—22 *мгц* и получившийся гидролизат концентрируется и очищается от осаждающихся загрязнений применением спец. УФ-лучей в 6300—6800 A. Н. Б.

24235 П. Отделение окрашивающих соединений из карамелеобразных продуктов (Isolating caramel colouring compounds) [Union Starch and Refining Co.]. Англ. пат. 698105, 7.10.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 12, 510 (англ.)]

Карамелизованный сахар обрабатывается 1,5—3-кратным объемным кол-вом смеси, состоящей из моногидратных алкоголей с 1—2 атомами С и 2—6 атомами С и около 15% воды. Такая смесь весьма эффективно извлекает из карамелеобразных продуктов окрашивающие их в-ва и готовый продукт состоит только из карамелана и карамелена и имеет окраску в 3—5 раз более интенсивную, чем ранее выпускавшиеся продукты. Н. Б.

24236 П. Применение активированного угля. Висфельд, Мюллер (Anwendung von Aktivkohle. Wisfeld Werner, Müller Georg) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 916052, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2269 (нем.)]

Предлагается применять активированный уголь, полученный из пылевидных или мелкозернистых углеродсодержащих материалов таких, как древесная, торфяная, буроугольная или каменноугольная пыль и т. п. в результате обработки активирующими газами в присутствии движущихся горячих твердых теплоносителей, для очистки жидкостей от колл. в-в. Пример: очистка сахарных р-ров или воды, содержащей гуминовые в-ва. В. К.

24237 П. Приготовление крахмала из растительных крахмалсодержащих материалов (Preparation of starch from starch bearing plant materials). [Council of Scientific and Jndustrial Research]. Инд. пат. 48640, 27.01.54

Крахмал освобождается из клубней растворением стенок клеток при помощи ферментов, получаемых из микроорганизмов. Н. Б.

24238 П. Метод получения крахмала из крахмального молока. Эккерс (Method of producing starch from starch milk. Eckers Carl G.) [Aktiebolaget Separator]. Канад. пат. 502837, 25.05.54

Крахмальное молоко, получаемое при переработке кукурузы и содержащее клетчатку и глютен, разделяют на 1-м сепараторе на две фракции: нижний сход с сепаратора содержит большую часть крахмала; верхний сход содержит клетчатку, глютен и некоторую часть крахмала. Фракция нижнего схода разбавляется водой и подвергается повторной сепарации. Верхний сход 2-го сепаратора содержит в большей части клетчатку и глютен и в меньшей — крахмал. Улучшение метода работы заключается в том, что верхний сход 1-го сепаратора концентрируется на центробежном аппарате, чтобы получить богатый крахмалом концентрат с некоторым кол-вом глютена, и соединяется с продуктом верхнего схода 2-го сепаратора. Эта смесь подается в центробежный пурификатор, где она подвергается дополнительному разделению. Последняя операция, более длительная, чем в сепараторах, обеспечивает большую избирательную способность разделения крахмала и глютена. Перед пурификатором смесь подвергается размолу и ситованию. Дана схема произ-ва. Н. Б.

24239 П. Удаление глютена из крахмала. Смит (Removal of gluten from starch. Smith Clifford E.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Канад. пат. 507835, 30.11.54

Разделение крахмала и глютена в смеси, состоящей из твердых частиц крахмала и глютена и из растворимых в-в в кол-ве ⩾0,5% (к содержанию воды), основывается на пенистой флотации этой смеси. В нижнем сходе содержится крахмал и 0,02—0,5% растворимых в-в. Глютен вместе с пеной, обволакивающей отдельные его частицы тонкой водн. пленкой, отводится в верхний сход. Н. Б.

24240 П. Процессы модификации и превращения крахмала (Processes for modifying and converting starch) [Corn Products Refining Co.]. Англ. пат. 718174, 10.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 1, 54 (англ.)]

Крахмал влажностью 1—30% смешивается с гексагидратом хлористого алюминия при 20—105° и pH 2,8—3,4 и по истечении 30 мин. крахмальное молоко обрабатывается осахаривающим или разжижающим ферментом. Измененный крахмал высушивается на вальцовой сушилке для получения диспергируемого в холодной воде продукта, который при растворении в 1 н. р-ре KOH показывает при 35° вязкость 0,15—0,30. Чтобы довести pH продукта до 5,5—7,5 можно добавить после разжижения 0,1—0,2% (по весу крахмала) $CaCO_3$ и щелочь, напр. газообразный NH_3. Действием разжижающего фермента крахмальная суспензия, имеющая по Дудлею вязкость 60—150 сек., конвертируется на $^1/_2$—$^3/_4$. Процесс может быть продолжен до тех пор, пока продукт не будет иметь 70% сбраживаемых сухих в-в. Превращение крахмала возможно в присутствии глинозема при приготовлении состава для проклеивания бум г. Н. Б.

24241 П. Аллилдекстрин. Роч, Нордгрен (Allyl dextrins. Roach John Robert, Nordgren Robert) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2676172, 20.04.54

Аллилдекстрин, имеющий 1,6—1,85 аллильных групп на глюкозную единицу, приготовляется из декстрина,

растворяющегося на 75—100% в воде и 20%-ный водн. р-р которого при 25° имеет вязкость 3—20 *сст*. Этот декстрин обрабатывается 50—75%-ным р-ром гидроокиси щел. металла в присутствии аллилхлорида (1—1,5 молей на 1 гидроксилэквивалент декстрина). Обработка ведется при 85—110° в течение 3—5 час. Н. Б.

24242 П. Процесс получения кристаллической левулезы. Шолле (Procédé d'obtention de lévulose cristallisé. Chollet Paul) [Les Usines de Melle]. Франц. пат. 1055207, 17.02.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 6, 1181 (франц.)]

Способ получения кристаллич. левулезы (Л) состоит в смешении при нагревании конц. р-ра Л с органич. к-той, хорошо ее растворяющей. В частности, для этой цели берут низшие к-ты алифатич. ряда, напр. уксусную или муравьиную. К горячей смеси затем прибавляют постепенно органич. в-во (этанол, бензин и т. п.), уменьшающее растворимость Л при охлаждении. К-та и р-ритель берутся в безводн. состоянии. После охлаждения в осадок выпадает кристаллич. левулеза. Н. Б.

24243 П. Пищевой продукт. Мёллер (Nutrient materials. Möller Fredrik K. A.) [N. V. W. A. Scholtens Chemische Fabrieken]. Канад. пат. 503465, 1.06.54

Смесь картофельного, сагового или тапиока крахмала и сухого снятого молока в кол-ве не менее 5% к весу крахмала и воды быстро нагревают в виде тонкого слоя до полной клейстеризации крахмала, сейчас же высушивают и в сухом виде окончательно перемешивают. В качестве добавок применяют в незначительном кол-ве, не более нескольких процентов, растворимые соли кальция, к-ты и кислые соли, сообщающие смеси pH от 5 до 6,5, и перекись водорода (для дезагрегации молекулы крахмала). В последнем случае высушивание ведут при т-ре в пределах ~120—150° ⩾20 мин. Н. Б.

24244 П. Съедобный клубень и крахмалсодержащий пищевой продукт (Edible tuber and starchcontaining food) [Nibbit Products Association Ltd]. Австрал. пат. 159909, 9.12.54

Способ приготовления пищевых продуктов из крахмалсодержащих клубней состоит в том, что свежие клубни нагревают без добавления воды и кипятят в их соке, после чего смешивают с сухой пудрой, состоящей в основном из крахмала. Смесь по возможности должна быть сухой и содержать влаги ⩽35% по весу пудры. Ее прессуют в твердую массу и формуют в различного размера кусочки, которые обжаривают короткое время в масле. Н. Б.

См. также: 22520, 22521, 22528, 22532, 22790, 24169, 7394Бх, 7397Бх, 7408Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

24245. Некоторые данные об осмочувствительности дрожжей. I. Значение осмочувствительности и методы ее количественного определения. II. Факторы, способствующие повышению осмочувствительности. Уайт, Манс (Some aspects of osmosensitivity in yeasts. I. Significance and measurment of osmosensitivity. II. Factors leading to the production of osmosensitivity. White J., Munns D. J.), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 3, 217—223, 223—229 (англ.)

Сообщение I. Ферментативная активность пекарских дрожжей (Д) определялась по скорости выделения CO_2 в 5—50%-ных р-рах глюкозы с добавкой солей и витаминов и в тесте, содержащем на 280 *г* муки 4,0—5,25 *г* NaCl или, вместо соли, различные кол-ва глюкозы. В некоторых опытах к р-ру глюкозы добавлялось небольшое кол-во муки или экстракта из муки. Различные образцы Д проявляют различную скорость газообразования при изменении осмотич. давления среды (в р-рах глюкозы с повышенной конц-ней сахара и в тесте с добавками соли и сахара), что обусловлено осмочувствительностью (ОЧ), которая определяется в минутах, составляющих разницу в длительности выделения определенного объема CO_2, при стандартном методе определения газообразующей силы Д и при добавке к тесту 20 *г* глюкозы. В муке содержатся в-ва, тормозящие скорость сбраживания сахаров осмочувствительными Д в средах с повышенным осмотическим давлением. Таким образом, Д всегда подвергаются в среде осмотическому давлению; если оно возрастает, то ферментативная активность Д снижается и при определенной конц-ии этих в-в она вовсе не проявляется. Осмочувствительные Д, обладающие значительной бродильной силой при сбраживании 10%-ных р-ров глюкозы, выделяют незначительное кол-во CO_2 в среде, содержащей муку с добавкой соли и сахара.

Сообщение II. ОЧ повышается, когда одновременно с накоплением массы Д происходит брожение в сахарных р-рах высокой конц-ии. При этом ОЧ возрастает с увеличением скорости роста Д, что достигалось изменениями т-ры или степенью аэрации среды. Максим. ОЧ развивается при часовом модуле роста в 1,30—1,45 и достигает 110—255 мин. При выращивании Д в условиях брожения ОЧ их возрастает в фазе увеличения скорости роста дрожжевых клеток, фаза повышения ОЧ заканчивается при дображивании остаточных сахаров среды, при этом ОЧ уменьшается. При хранении Д бродильного типа ОЧ их быстро повышаются. Причем Д, выделенные в момент наивысшей ОЧ, при 20° хранения через одни сутки резко повышают ОЧ и снижают подъемную силу. Д, выделенные после дображивания сахара в стадии наименьшей ОЧ и при хранении в тех же условиях, за 7 дней постепенно повышали ОЧ и снижали медленно ферментативную активность. Д дыхательного типа при хранении при 20° в течение 7 дней не обнаруживали признаков порчи: они оказались осмоустойчивыми и с должной быстротой сбраживали сахарные р-ры и поднимали тесто. М. П.

24246. Приучение дрожжей к антисептикам различными методами. Вербина Н. М., Тр. Ин-та микробиол. АН СССР, 1955, № 4, 54—99

Дрожжи — сахаромицеты XII расы приучались к антисептикам — цетилпиридинийбромиду и пентахлорфеноляту натрия различными методами. При многократных пересевах дрожжей на сусле с высокой конц-ией антисептиков — 0,001% — получены отрицательные результаты: дрожжи имели маленькие размеры, медленно размножались, бродильная энергия их не отличалась от исходной культуры. Во многих клетках наблюдалось по 2—3 неразделившихся ядра. Наиболее эффективным оказался метод проточной культуры на пивном сусле при постепенном повышении конц-ии антисептика в среде. Через 17—19 дней получены культуры, устойчивые к антисептикам в конц-ии 0,001%; они сбраживали сахара среды и размножались с такой же интенсивностью, как и исходные дрожжи. Методом многократных пересевов дрожжей на сусле, при постепенном повышении конц-ии антисептика в среде, можно получить те же результаты, но через более длительный срок. Адаптированные к антисептикам дрожжи не отличаются от исходных ни по размерам клеток, ни по величине и форме ядра; они содержат больше волютина и жира, чем клетки исходной культуры. Адаптированные культуры сохраняли свои свойства при хранении их в средах с антисептиком. При хранении на средах без антисептиков дрожжи утрачивали приобретенные свойства. М. П.

24247. О приспособлении дрожжей к различным условиям существования. Логинова Л. Г.,

Тр. Ин-та микробиол. АН СССР, 1955, № 4, 18—25

Путем культивирования дрожжей (Д) при постепенно повышающейся т-ре на пивном сусле, содержащем высокие и низкие конц-ии сахара, селекционированы две расы термофильных Д, сохранявшиеся 8 лет при 40° на жидких средах вышеуказанного состава. При сбраживании высококонцентрированного пивного сусла при 40° двумя термофильными расами Д найдено, что Д, предварительно выращенные на сусле с высоким содержанием сахара, более активно бродят и размножаются, чем Д, привыкшие к низкой конц-ии сахара: скорость брожения 1-й культуры на 9% выше 2-й; кол-во дрожжевых клеток в 1 *мл* 1-й культуры 56,28 млн.; 2-я культура дала всего 50,1 млн. Термофильные Д, развивающиеся на сусле с высоким содержанием сахара, в течение трех месяцев пассировали на сусле, подкисленном H_2SO_4 до pH 3,5. При сбраживании подкисленного сусла с высоким содержанием сахара Д, ранее выращиваемые на сусле с повышенной кислотностью, накапливают больше спирта, чем исходная культура Д. М. П.

24248. Успехи химии брожения. Антониани (Progressi nel campo nella chimica delle fermentazioni. Antoniani Claudio), Riv. viticolt e enol., 1954, 7, № 11, 343—347 (итал.)

Выяснен механизм образования глицерина не только как побочного продукта при спиртовом брожении за счет сахара, но и как основного продукта за счет фосфодиоксиацетона при отклонении от нормального хода брожения. Сильные расы дрожжей дают отношение алкоголь/глицерин больше, чем слабые — *Sacch. ellipsoideus* больше, чем *Kloeckera apiculata*. Углублено значение в виноделии окислительно-восстановительного потенциала, который необходимо регулировать. Н. П.

24249. Непрерывное брожение на паточно-спиртовом заводе. Сейлер (Kontinuální kvašeni v melasovém lihovaru. Seiler A.), Kvasný prumýsl, 1955, 1, № 5, 98—100 (чеш.)

Описаны применяемые в СССР способы непрерывного брожения: 1) Способ Ф. И. Гладкого; 2) Научно-исследовательского ин-та спиртовой пром-сти в Киеве (А. Ф. Берштейн, Д. И. Скобла); 3) Малченко-Криштуля. Приведены схемы непрерывного брожения. Е. Ш.

24250. Измерения pH в лабораториях и на практике. Кильп, Грюблер (Die pH-Messung im Laboratorium und in der Praxis. Kilp W., Grübler H.), Alcohol-Ind., 1955, 68, № 4, 90—91 (нем.)

Почти на всех спиртовых з-дах ГФР определение «активной кислотности» производится определением pH бражки. Определение pH на з-дах производится упрощенными приемами; лаборатории научных учреждений имеют современную аппаратуру. И. Б.

24251. Характеристика печей для сжигания барды, получаемой при производстве спирта из патоки. Дойлидо (Charakterystyka pieców do spalania wywaru z gorzelń melasowych. Dojlido J.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 5, 218 (польск.)

На польских спиртовых з-дах, перерабатывающих мелассу, имеются печи систем Порнона, Загродзкого и Винярского. Приведена характеристика, отмечена их неэкономичность. Л. Ш.

24252. Культивирование *Bacillus polymyxa* для получения 2,3-бутиленгликоля и исследование брожения в лабораторном масштабе. Пушкаш, Самел (2,3-butilénglikolt képző baktériumtörzsek kitenyésztése és a laboratóriumi méretű erjesztés vizsgálata. Puskás Aurél, Számel Gyula), Budapesti müszaki egyetem mezögazd. kém. technol. tanszékenek évk., 1952, III, 1954, VIII, Budapest (1954), 144—149 (венг.; рез. русс., англ.)

Исследовано бутилен-гликолевое брожение с помощью *Bacillus polymyxa* на отварах из пшеницы, кукурузы и картофеля, способность к фильтрации сброженных жидкостей, а также возможность сохранения культур под стерильным парафиновым маслом. Г. Ю.

24253. О содержании сивушних масел в продажном пиве. Кнорр (Über die Menge des in unseren derzeitigen Schankbieren enthaltenen Fuselöles. Knorr Fritz), Brauwelt, 1953, 93, № 39, 507—508 (нем.)

Проведено определение содержания сивушных масел по методу Гирера и Остенхофа в различных сортах пива, с пересчетом на изоамиловый спирт. Кол-во изоамилового спирта в пределах одного и того же сорта пива имело значительные колебания вне зависимости от плотности начального сусла и степени сбраживания, что связано, очевидно, с физиологич. состоянием дрожжей. При плотности начального сусла 11,5—12 содержание изоамилового спирта колебалось от 3,1 до 6,3%, при 13—14 — от 2,3 до 7,4%, при 16—17 — от 3,3 до 7,4%. Н. Л.

24254. Анализ работы сушилок солода периодического действия. Попов В. И. Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1953, 3, 86—90

Анализ работы сушилок солода периодич. действия показывает на существенные дефекты в их работе: потеря времени на простои (до $^1/_3$ времени цикла) и примитивное теплотехнич. устройство; расчеты показывают, что расход тепла может быть снижен на 50%. И. Б.

24255. Изменения в анализах на основании новых прописей Европейской конвенции и прежде всего в определении цветности. Шмаль (Aenderung der Analysen auf Grund der neuen E. B. C.-Vorschriften, vor allem unter Berücksichtigung der Farbbestimmung. Schmal A.), Schweiz. Brauer. Rundschau, 1953, 64, № 12, 241—244 (нем.)

Обсуждаются новые прописи Европейской пивоваренной конвенции для определения прорастаемости ячменя, расчета ожидаемой экстрактивности солода и определения цветности сусла и пива. Указываются причины, приведшие к замене шкалы цветности Бранда на новую шкалу. Л. Ш.

24256. Приборы для технического анализа ячменя и солода согласованные с Европейской пивоваренной конвенции. Кемпф (Apparate und Geräte nach den EBC-Vereinbarungen. Für die brautechnische Analyse von Gerste und Malz. Kämpf W.), Brauerei, 1953, 7, № 46/47, 367—368 (нем.)

Приводятся новые конструкции и изменения аппаратуры, выпускаемой стеклодувными мастерскими Берлинской школы пивоварения. Л. Ш.

24257. Показатели преломления, удельный вес и переводные коэффициенты для растворов, полученных из сухих веществ сусла, солодового экстракта и пива. Эссери (Refractive indices, specific gravities, and solution factors of solutions of the solids of wort, cold-water extract and beer. Essery R. E.), J. Inst. Brews., 1954, 60, № 1, 21—28 (англ.)

Проверена возможность определения конц-ии продуктов пивоваренного произ-ва (сусло, солодовые экстракты, полученные с холодной водой, два вида пива) путем измерения их уд. веса и показателя преломления. Указанные продукты превращались в порошок вымораживанием и растворялись в воде до определенных заданных конц-ий. Затем определялся их d 15,5°/15,5°, d 20°/20° пикнометром и n_D^{25} иммерсионным рефрактометром Цейса. Перевод уд. веса на конц-ию производился по таблице Плато (рассчитанной по сахарозе), перевод показателя преломления — по таблице рефракции. Установлено, что пользование этими таблицами дает несколько завышенные конц-ии, что может быть объяснено присутствием

декстрина в исследованных р-рах. Для определения конц-ии солодовых экстрактов по уд. весу следует применять коэфф. 3,85 при d 20°/20° и 3,93 при d 15,5°/15,5°, а по рефракции — 0,00149. А. Е.

24258. Замена холодильной тарелки с использованием тепла спускаемого сусла при помощи пластинчатого теплообменника. **Х а р р е й с** (Ein vollwertiger Ersatz des Kühlschiffes mit Ausnützung der Wärme der heißen Ausschlagwürze durch den Platten — Wärmeaustauscher. H a r r e i s F e l i x), Brauwelt, 1955, № 101/102, 1331—1333 (нем.)

При наличии холодильной тарелки тепло выкачиваемого сусла полностью теряется. При отстаивании сусла в осадочных чанах тепло может быть частично использовано. Приводится краткое описание осадочного чана спец. конструкции и режима работы этого чана и соединенных с ним центрифуги и пластинчатого теплообменника, позволяющего полностью использовать тепло сусла и выделить белковые хлопья, образующиеся при кипячении и охлаждении сусла. Н. Л.

24259. Допустимая минимальная прочность пивной бутылки. **Л е н е р т** (Über die erforderliche Mindestfestigkeit einer Bierflasche. L e h n e r t L. H.), Brauwelt, 1953, **93**, № 55A, 695—699 (нем.)

Увеличивающаяся производительность машин розливного цеха и ускоряющаяся обработка бутылок, быстрые по времени и большие по амплитуде изменения т-ры требуют увеличения прочности пивной бутылки; в то же время стремятся снизить вес бутылки. Подробно рассматриваются сопротивляемость бутылки изменениям т-ры и внутреннему давлению при пастеризации, сопротивляемость удару и влияние свободного пространства в горлышке бутылки и возможность уменьшения веса бутылки. И. Б.

24260. Об очистке мелассы, применяемой для получения лимонной кислоты. **К о в а ч, Л е в и ц к а я** (Badania nad oczyszczaniem melasów dla celów fermentacji cytrynowej. K o v a t s J., L e w i c k a M.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 10, 343—349 (польск.; рез. русс., нем.)

Испытанием различных способов очистки мелассы (15% сахара), применяемой для получения лимонной к-ты брожением, установлено, что для некоторых образцов мелассы подходит очистка с помощью $K_4Fe(CN)_6$ в кол-ве 0,03—0,06% при оптимальном pH~6,3. Очистка активированным углем или активированным углем в сочетании с $K_4Fe(CN)_6$ дает меньшие выходы, но зато применима для всех сортов мелассы. Достаточно на 100 *мл* р-ра 1,0—1,5 *г* угля и 0,06 *г* $K_4Fe(CN)_6$. Отмечено, что меласса, полученная с одного з-да, но в разные сезоны, обнаружила неодинаковую способность к брожению. Л. Б.

24261. Обработка белых вин фитатом кальция и натрия. **К о р д о н ь е** (Traitement des vins blancs par les phytates de calcium et de sodium. C o r d o n n i e r R.), Progr. agric. et vitic., 1955, **143**, № 6—7, 98—101 (франц.)

При обработке вина фитатом (Ф) кальция или натрия можно удалить до 50—70% содержащегося в вине железа. Ф следует применять в кол-ве, в 4—5 раз превышающем содержание в вине железа. Точное кол-во устанавливают пробой. При недостаточности реактива оставшееся кол-во железа может вызвать касс, а при избытке помутнение может произойти при купаже с другим вином. Ф вносится в вино в виде 5%-ного р-ра на вине. До и во время обработки Ф вино слегка аэрируется. Н. П.

24262. Качественная оценка вин и важность дегустации. **Г о т** (Le contrôle de la qualité et la réhabilitation de la dégustation des vins. G o t N o r b e r t), Agriculture (Paris), 1954, **17**, № 158, 225—226 (франц.)

Химический анализ дает ценные данные о составе вина и его стабильности. Однако ограничиваться им можно только для самых ординарных вин. Органолептич. оценка дает полное понятие о качестве вина и его возможностях и позволяет получать разнообразную продукцию тонкого качества. Н. П.

24263. Характерные значения pH вин и пользование ими. **Н е г р** (Les pH remarquables des moûts et des vins et leurs applications. N è g r e E.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1953, **39**, № 17, 779—782 (франц.)

Намечаются характерные значения pH вин, позволяющие определять оптимальные условия для выделения винного камня, большей точности определения винной к-ты в винах и предвидение разных изменений вина в процессе спиртового брожения и выдержки. Н. П.

24264. Метод определения ацеталя в вине, других алкогольных напитках и спиртовых растворах. **М а р е к а - К о р т е с, К а м п о с - С а л ь с е д о** (Metodo para la determinacion de acetal en vinos, bebidas alcoholicas en general y soluciones analogas. M a r e c a C o r t é s, C a m p o s S a l c e d o), An. Real soc. española, fis. y quim., 1955, **B51**, № 1, 85—90 (исп.; рез. англ.)

Разработан метод колич. определения ацеталя в вине в присутствии ацетальдегида. В одной порции вина определяют общее содержание ацетальдегида гидролизом ацеталя фосфорной к-той с бисульфитом натрия с последующим отдистиллированием ацетальдегида при pH 9. Таким же способом во второй порции вина определяют ацетальдегид, свободный и связанный с SO_2. По разнице вычисляют кол-во ацетальдегида в форме ацеталя. Н. П.

24265. О действии некоторых обезжелезивающих веществ, применяемых в виноделии. **Д е й б н е р, Б у з и г** (Sur l'action de quelques agents déferrisants employés en oenologie. D e i b n e r L e o n c e, B o u z i g u e s H e n r y), Inds agric. et aliment, 1954, **71**, № 11, 833—837 (франц.)

Рассмотрены применяемые обезжелезивающие средства. Приводятся результаты исследования некоторых новых средств, предупреждающих железный касс. Обработка вина спец. активированным углем — Antifer-Appert и PCh-8-Phillips-Pain, фитином, фитатами натрия и отрубями найдена эффективной, в особенности с последующими таннизацией, оклейкой и фильтрацией вина. Отруби удаляют до 75—80% железа и, несмотря на некоторое обогащение вина фосфорной к-той (до 20—30%), не вызывают касса. Натриевая соль этилендиаминотетрауксусной к-ты (известная в торговле под названием Версен или Секвестрен) очень эффективна и не ухудшает органолептических свойств вина. Н. П.

24266. Улучшение окраски плодовых соков и вин. **А н д е р с** (Können die Farbstoffe in Fruchtsäften und Weinen aufgebessert werden? A n d e r s), Alkohol-Ind., 1954, **67**, № 14, 358—359 (нем.)

При получении плодовых соков и вин некоторые операции (аэрация, выделение винного камня, осветление желатиной и таннином, применение сернистой к-ты и активированного угля) ослабляют их окраску. Для получения хорошей окраски вин и соков рекомендуется прессовать плоды и ягоды под сильным давлением. Можно экстрагировать красящие в-ва из выжимки спиртом, настаивать сусло на сухой выжимке, а также сбраживать сусло на мезге. Энин экстрагируется также лед. CH_3COOH. Прибавление посторонних красящих в-в в виноделии запрещается за исключением добавления вишневого сока к малиновому в отношении 1 : 9. Окраску красных вин улучшают, купажируя их с темноокрашенными винами. Н. П.

24267. Фильтрация с кизельгуром в подвальном хозяйстве. Халль (Die Filtration mit Kieselgur in der Kellerwirtschaft. Hall Franz), Flüssiges Obst, 1953, 20, № 6, 8—9 (нем.)

Даны указания по технике фильтрации с кизельгуром, для которой могут быть применены имеющиеся на предприятиях аппараты для послойной фильтрации. Отмечено, что в настоящее время изготовляется автоматизированная аппаратура для дозировки и смешивания кизельгура. И. Б.

См. также: 23271; 8237Бх, 8240Бх, 8242Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

24268. Инфракрасные лучи и их использование для сушки пищевых и сельскохозяйственных продуктов. Сёрен (L'infra-rouge et ses applications au séchage des produits agricoles et alimentaires. Seurin G.), Inds. agric. et aliment., 1954, 71, № 6, 536—539 (франц.)

Указывается целесообразность использования ИК-лучей для выпечки бисквитов, обжарки бобов какао, подсушивания муки, подсушивания рыбы перед копчением, сушки сахарного песка и столовой соли, сушки зерна и сена. Приводятся данные по продолжительности обработки, производительности с 1 $м^2$ и расхода электроэнергии для отдельных продуктов. Т. С.

24269. Действующие предписания по вопросам чистоты пищевых продуктов в США (Les prescriptions concernant la propreté des denrées alimentaires aux Etats-Unis), Rev. internat. chocolat., 1954, 9, № 3, 70—72 (франц., нем.)

Критический разбор существующих постановлений пищевого законодательства США, касающихся степени чистоты (отсутствия загрязнений) и натуральности пищевых продуктов. Т. С.

24270. Замечания по оценке пищевых анализов. Цейссет (Bemerkungen zur Auswertung von Lebensmittel-Analysen. Zeisset A.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, 50, № 9, 211—213 (нем.)

Обсуждение вопросов, связанных с методикой и организацией анализов пищевых продуктов. Н. Т.

24271. Методы химической технологии в пищевой промышленности. Прайс-Дейвис (Chemical engineering methods in the food industry. Recent trends in the technology of food processing. Price-Davies W.), Chemistry and Industry, 1954, № 26, 742—749 (англ.)

Обзор улучшений в технологии произ-ва консервов, хлебопечения и других отраслях пищевой пром-сти для повышения качества и пищевой ценности продуктов. Библ. 34 назв. С. Д.

24272. Упрощенный прибор для определения равновесной влажности. Левин, Фейгерсон (A simplified moisture equilibrium apparatus. Levine A. S., Fagerson I. S.), Tappi, 1954, 37, № 7, 299 (англ.)

Влажность сухих пищевых продуктов изменяется в зависимости от относительной влажности и т-ры окружающей среды. В качестве упрощенной камеры для создания гигроскопич. равновесия предложена стеклянная банка с завинчивающейся металлич. крышкой емк. 0,5 *л*. Бюкс подвешивают в банке при помощи держателя, согнутого из полоски меди. Держатель припаивают к концу медной проволоки, другим концом припаянной к внутренней стороне крышки. Слой навески измельченного продукта в бюксе не должен превышать 2 *мм*. Банка помещается в термостат. Вынутый из банки бюкс с навеской быстро закрывают крышкой и взвешивают на аналитич. весах. Разница в относительной влажности воздуха весовой комнаты и банки незначительно отражается на конечной кривой равновесной влажности. Г. Н.

24273. Новый аппарат для мокрого озоления. Пьен (Un nouvel appareil pour la minéralisation par voie humide. Pien Jean), Ann. falsific. et fraudes, 1954, № 547—548, 266—272 (франц.)

Приведены описание и схематич. рисунок аппарата для мокрого озоления пищевых продуктов. Аппарат состоит из круглодонной колбы, пришлифованного к ней последовательно аппарата для конденсации летучих в-в и обратного холодильника. Сбоку присоединена градуированная воронка с краном, через которую в колбу добавляют серную и азотную к-ты. В данном аппарате минерализация навески (10—50 *г*) продолжается 30—70 мин. вместо обычных 2,5—5 час. Расход азотной к-ты составляет 80—120 *мл* вместо 95—235 *мл*. Т. С.

24274. Прибор для определения малых количеств сернистого ангидрида в пищевых продуктах по методу Грана. Пенасс, Шефтель (Appareil pour le dosage de petites quantités d'anhydride sulfureux dans les produits alimentaires suivant la methode de Grant. Penasse J. Mme, Cheftel H.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, 47, № 549—550, 345—346 (франц.)

Метод заключается в отгонке SO_2 под небольшим вакуумом (в присутствии H_3PO_4) в р-р Na_2CO_3; к последнему прибавляют фуксин, формалин, H_2SO_4 и измеряют интенсивность полученной окраски. Прибор для перегонки изготовлен из стекла пирекс с нормальными шлифами. Колба имеет два добавочных шара и впаянный капилляр; последний закрывают резиновой трубкой с зажимом. К колбе пришлифован игольчатый дефлегматор (с термометром). Дефлегматор имеет отводную трубку, соединенную с холодильником и алонжем, доходящим до дна приемника. М. Щ.

24275. Таблица существенных различий французских зерновых злаков, классифицированных по их хлебопекарной силе. Нюре (Tableau des principales variétés des blés français classés d'après leur force boulangère. Nuret H.), Bull. École franç. meunerie, 1955, № 146, 79—80 (франц.)

Приводятся данные для французских зерновых злаков различного происхождения, мука которых была испытана альвеографом Шопена. Б. К.

24276. Неразрешенные проблемы строения клейковины. Джуэлл (The unsolved problems of gluten structure. Jewell P. S.), Australas. Baker and Millers' J., 1953, 56, № 675, 10, 12 (англ.)

Рассмотрены существующие теории зависимости качества клейковины от ее хим. состава и структуры. Г. К.

24277. Технологическая схема механизированного производства красного ржаного солода. Васьянов Ф. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопек. пром-сти, 1955, № 6, 47—50

В лабор. условиях проведено комплексное исследование произ-ва красного ржаного солода; разработанный способ произ-ва проверен на полупроизводственной установке. Красный ржаной солод хорошего качества без поражения плесневыми грибками получается при воздушно-водяной замочке зерна до появления «глазков» и конечной влажности 46—47%, ращении в течение 3—4 суток при 12—25° и ферментации зеленого солода при 45—50° в начале и 68° в конце процесса в течение 4—5 суток. Дополнительная термич. обработка солода после основной фазы ферментации не обязательна. Сушка солода проводится 20—22 часа при т-рах в слое зерна в начале процесса 45° и в конце 70°. Суммарные потери сухого в-ва при четырехсуточном ращении и пятисуточной ферментации со-

ставляют 19,64—32,41 %. При сокращенной схеме произ-ва за счет интенсификации процесса ферментации потери снижаются на ~30%, солод получается удовлетворительного качества, но по вкусу и аромату несколько уступает приготовленному по удлиненной схеме. Приведены методика проведения опытов, потери по отдельным фазам процесса, схема полупроизводственной установки и перечень работ по исследованию процессов произ-ва красного ржаного солода. Г. К.

24278. **О воде для хлебопечения. Бернбаум** (Controlled correction of water in bakery operation. Birnbaum H.), Baker's Digest, 1955, **29**, № 3, 24—29 (англ.)

Описывается влияние солей, присутствующих в воде, pH и буферности воды на условия тестообразования. Установлено, что вода со средней жесткостью и pH~ 7 является оптимальной для тестообразования. Хлеб, выпеченный на мягкой воде, получается неудовлетворительной пористости и цвета. Из всех катионов, присутствующих в воде, Ca наиболее благоприятствует хлебопечению. Соли Ca, добавленные к мягкой воде, улучшают процесс тестоведения: увеличивают объем хлеба и газообразование, улучшают структуру, вкус и внешний вид хлеба. Ванадий, присутствующий в воде в очень малых дозах, способствует нормальному брожению теста. Броматы являются улучшителями и добавление $KBrO_3$ в кол-ве 2 *г* на 100 *кг* муки увеличивает объем хлеба на 30%. Для нормальной жизнедеятельности дрожжей рекомендуется добавлять к мягкой воде аммонийные соли (сульфат). Ф. Г.

24279. **Новые усовершенствования и сырье для хлебопечения. Барнард** (New developments and baking materials. Barnard T. H.), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1955, **13**, № 1, 43—53 (англ.)

Излагаются условия для внутризаводского транспортирования и хранения сырья, соблюдение которых необходимо для осуществления автоматич. взвешивания сырья для непрерывного процесса хлебопечения. Л. Т.

24280. **Усовершенствование кондиционирующей установки для хлебопечения. Джозефи** (Development in air conditioning for bakeries. Josephi L. V.), Heat and Ventilat. Engr., 1955, **28**, № 336, 568—569 (англ.)

Изучены условия охлаждения хлеба и других мучных изделий при усовершенствованной кондиционирующей установке. Камеры для охлаждения имеют 5 зон, в которых т-ра и влажность регулируются автоматически. Кондиционер обеспечивает необходимые условия охлаждения в зависимости от типа хлеба. При кондиционировании воздуха охлаждение хлеба вместо 4—6 час. достигается через 2,5 часа. Кондиционирование воздуха при произ-ве бисквитов и кексов является основным условием для обеспечения однородности их качества. Ф. Г.

24281. **Мука для кексов. Беннетт, Девлин** (Evaluation of cake flours. Bennett R., Devlin J. J.), Food Manufacture, 1954, **29**, № 12, 479—482, 488 (англ.)

Приводятся результаты исследований по подбору муки для кексов. Крахмал не должен быть поврежден и хорошо отделен от эндосперма и белка. Мука (тонкого помола) должна быть отобрана в начале помола через шелковые сита 20 меш или 25 меш и содержать ~ 6,5% белка. Л. Т.

24282. **Применение клейкого риса на Филиппинах. Када** (Some uses of glutinous rice in the Philippines. Cada Estaban), Rice J., 1953, **56**, № 10, 32—34 (англ.)

Приводятся рецептуры и способы приготовления различных кондитерских изделий из клейкого риса. Л. Т.

24283. **Автоматизация процесса уваривания карамельной массы и выгрузки ее из вакуум-аппарата. Слезингер И. И., Бронштейн И. И., Дорошаев Ю. С., Лавренов М. А., Пономарев А. Ф.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитер. пром-сти, 1955, № 11, 20—27

Описаны автоматич. регулятор карамельной массы (РВК—2) и автомат для выгрузки карамельной массы (АРКМ—2). Указаны условия их работы и отмечены недостатки, подлежащие устранению. Н. А.

24284. **Изменение цвета молочных конфет вследствие воздействия холода. Либиг** (Verfärbung von Milchbonbons infolge Kälteeinwirkungen. Liebig A. Walter), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 4, 155 (нем.)

При снижении т-ры в помещении хранения до 0° происходит потускнение (изменение цвета) молочных конфет (типа ириса). Применение смесей молочного жира с животными или растительными жирами приводит к устранению потускнения при низких т-рах. Изменения цвета не наблюдается, если т-ра в помещении хранения изделий поддерживается ~18°. При появлении потускнения молочных конфет их следует выдерживать 1—2 часа в теплой камере при т-ре около 35—40°. Л. В.

24285. **Микробиологический контроль в производстве конфет. Копецкая** (Mikrobiologická kontrola cukrovinek. Kopecká Helena), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 1, 18 (чеш.)

Отмечается значение микробиологич. контроля в кондитерском произ-ве. Рассматриваются источники инфекции с перечислением вносимых микроорганизмов. Е. Ш.

24286. **Витамины и шоколад. Габель** (Vitamines et chocolat. Gabel W.), Rev. internat. chocolat., 1954, **9**, № 2, 40, 42, 43—45 (нем., франц.).

Предлагается витаминизация всех продуктов питания с учетом дневного потребления продуктов человеком и дневной нормы витаминов. В широком масштабе производится витаминизация маргарина. Рекомендуется витаминизация шоколада и других кондитерских изделий. Особо рекомендуется витаминизация кондитерских изделий для определенного круга потребителей — спортсменов, альпинистов, шоферов и т. д. Н. Т.

24287. **Аэрация в кондитерском производстве. Мансвелт** (Aeration in confectionery production. Mansvelt J. W.), Rev. internat. chocolat, 1955, **10**, № 1, 22—26 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассмотрены методы введения воздуха для получения пористой структуры кондитерских изделий: сбивание, вытягивание, хим. образование газа (CO_2), применение комбинированного метода. Рекомендуются способы введения воздуха в кондитерские изделия, имеющие различную влажность, и приемы сбивания для получения максим. объема. Указано на значительное распространение (взамен обычных пенообразователей — яичного белка, желатины) новых видов пенообразователей, напр. из молочного казеина. В. Н.

24288. **Химия производства арахисовой пасты. I. Фриман, Моррис, Уиллич** (The chemistry of peanut butter production — 1. Freeman A. F., Morris N. J., Willich R. K.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 5, 190—197 (англ.)

Процесс произ-ва пасты состоит из очистки арахиса, сортировки, обжарки, охлаждения и размола. Вкус и внешний вид пасты зависят от обжарки в газовой печи или от влияния горячих газов. Для прекращения влияния высокой т-ры после обжаривания применяют быстрое охлаждение арахиса воздухом при 20°. Обжа-

ренные ядра очищают на машине, удаляя кожицу, пленки и зародыши. После очистки остается 1—3% примесей, которые отбирают вручную на транспортере. Очищ. обжаренные ядра размалывают в однородную массу с добавлением соли, иногда и сахара. Для приготовления особого продукта «Чанка» к пасте добавляют дробленый арахис. После размола пасту быстро охлаждают и расфасовывают в баночки с герметически закрывающейся крышкой. Для предотвращения расслаивания пасты применяют различные стабилизаторы (гидрированное арахисовое масло с моно- и диглицеридами). Исследования показали, что наибольшее влияние на качество пасты оказывает время обжаривания, влажность ядра после обжаривания и охлаждения. Содержание витамина B_1 при обжаривании снижается до 20,3% к первоначальному кол-ву в зависимости от степени обжаривания. Содержание жира в обжаренном ядре после удаления кожицы и зародыша повышается, как и содержание жира в кожице после обжарки. Сорта арахиса не одинаковы по стабильности пасты при хранении, стабильность выше у сортов, содержащих меньше линоленовой к-ты. А. Т.

24289. **Цейлонский научно-исследовательский институт чая. Л а м** (The tea research institute of Ceylon. L a m b J.), World Grops, 1954, **6**, № 5, 185—188 (англ.)

Изложение программы научной работы ин-та. Ин-т занимается разработкой вопросов агротехники чая и борьбы с вредителями, усовершенствованием технологии переработки чая и повышением качества готового продукта, изучением химии и биохимии чайного листа. В числе таннидов чая найден ряд катехинов, подвергающихся в процессе произ-ва чая ферментативному окислению и оказывающих существенное влияние на качество готового продукта. Вначале окисление идет за счет активности полифенолоксидазы, затем стимулируется действием пектазы, способствующей образованию пектиновой к-ты из находящегося в листьях пектина. Температурный оптимум активности полифенолоксидазы и пектазы различен, вследствие чего режим ферментации требует особо острого температурного контроля. Т. С.

24290. **К вопросу влияния роллерного пресса на раздавливание клеток чайного листа и на качество готовой продукции чая. Т е н е й ш в и л и П. П.,** Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтроп. культур, 1954, № 2, 56—60

Показано, что скручивание завяленного чайного листа первого сорта можно успешно производить на роллерах без применения пресса и достигнуть разрушения 80—85% клеток. Оценка полуфабриката в титестерских баллах при этом получается выше. При скручивании завяленного листа с применением пресса т-ра массы повышается на 3—4° и содержание в ней растворимого таннина уменьшается, вследствие чего ухудшается качество готового продукта. Т. С.

24291. **Потемнение поверхности нарезанной столовой свеклы. К л а р к, М о й е р** (The surface darkening of sliced beets. C l a r k W a l t e r, M o y e r J. C.), Food Technol., 1955, **9**, № 6, 308—313 (англ.)

Изучались способы предупреждения поверхностного потемнения нарезанных ломтиков красной (столовой) свеклы. Нагревание свеклы при 74° и обработка р-ром аскорбиновой к-ты предотвращают потемнение ломтиков, что имеет значение при консервировании. Г. Б.

24292. **Влияние лимонной кислоты на процесс квашения капусты. Г о р у б а л а** (Kwas cytrynowy jako czynnik modyfikujacy przebieg fermentacji kapusty. H o r u b a ł a A.), Acta microbiol. polon., 1955, **4**, № 1, 27—44 (польск.; рез. русс., англ.)

Добавление лимоннокислого натрия в кол-ве 0,5—0,4% ускоряет процесс образования к-т и уменьшает весовые потери квашеной капусты. На содержание диацетила, ацетоина, 2,3-бутиленгликоля, на образование летучих соединений, на вкус, запах квашеной капусты добавление лимоннокислого натрия существенно не влияет. Л. Ш.

24293. **Факторы, влияющие на качество продажного очищенного картофеля. А н д е р с о н, Э с с е л е н, Ф е л л е р с** (Factors affecting the quality of pre-peeled potatoes. A n d e r s o n E. E., E s s e l e n W. B., F e l l e r s C. R.), Food Technol., 1954, **8**, № 12, 569—573 (англ.)

Показано, что расфасованные в пакеты из полиэтилена очищ. целые клубни картофеля (К), или К, нарезанный ломтиками, обработанные в течение 15 сек. р-ром бисульфита, конц-ия которого соответствует 1% содержанию в р-ре SO_2, могут храниться при 1—4° $\sim$ 3 недель. Обработанные таким способом цельные клубни К теряют за 8 дней хранения при 2° 11—13% от первоначального содержания тиамина. К, нарезанный ломтиками, в тех же условиях теряет 30—47% тиамина. Т. С.

24294. **Отделение заливки при производстве релишей. А н д е р с о н, Б л а н к, Э с с е л е н** (Quell separation in pickle relish. A n d e r s o n E. E., B l a n k A. P., E s s e l e n W. B.), Food Engng, 1954, **26**, № 4, 131, 200, 203 (англ.)

В качестве загустителей, препятствующих отделению заливки у релишей, были испытаны вытяжка из ирландского мха, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, трагант, желатина, пектин, крахмал. Опытные партии хранились при 22 и 45°; оценка качества производилась по истечении 1, 2, 3, 6 и 12 месяцев. Показано, что конц-ия загустителя, т-ра и продолжительность хранения незначительно отражались на консистенции продукта. Наилучшие результаты получены при добавлении 0,15% вытяжки из ирландского мха и 0,5% траганта. Желатина дает отрицательный результат, крахмал понижает органолептич. показатели продукции. Г. Н.

24295. **Потемнение поверхности консервированного пюре и сопутствующее ему изменение состава газа в незаполненном пространстве тары. В а й л с, Ф е й г е р с о н, Э с с е л е н** (Darkening of food purees and concurent changes in composition of head-space gas. V i l e c e R. J., F a g e r s o n I. S., E s s e l e n W. B., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 5, 433—435 (англ.)

Показано, что потемнение поверхности овощных и фруктовых пюре сопровождается уменьшением содержания O_2 и увеличением содержания CO_2 в незаполненном пространстве тары. Опыты ставили со свеклой, морковью, овощной фасолью, тыквой, шпинатом, яблоками, персиками и грушами. Опытное пюре хранили в запаянных стеклянных пробирках при 30—32°. Цветность определяли рефлектометром. Потемнение пюре с более высокой кислотностью и поглощение кислорода протекает медленнее. По мере хранения пюре скорость выделения CO_2 начинает превышать скорость поглощения O_2. Наиболее стойкими в отношении потемнения оказались пюре из яблок, груш и шпината. Т. С.

24296. **Проблема сушки при производстве гранулированного картофеля. Н и л, С м и т, К о л, О л с о н, Х а р р и н г т о н, М а л л и н с** (Drying problems in the add-back process for production of potato granules. N e e l G. H., S m i t h G. S., C o l e M. W., O l s o n R. L., H a r r i n g t o n W. O., M u l l i n s W. R.), Food Technol., 1954, **8**, № 5, 230—234 (англ.)

Дано описание технологии произ-ва гранулированного сушеного картофельного пюре в сушилках двух типов: воздушной вертикальной и горизонтальной.

В первой сушилке гранулированный картофель подсушивается до влажности 10%, во второй до 3—5%. Приводятся схематич. чертежи сушилок. Т. С.

24297. Удлинение срока хранения сушеной капусты путем ее упаковки с обезвоживающими веществами. Берр, Силвейра (Stabilization of dehydrated cabbage by inpackage desiccation. Burr Horace K., Silveira Vernon G.), Food Technol., 1954, 8, № 10, 452—456 (англ.)

Применение нового обезвоживающего препарата — монтмориллонита при хранении сушеной капусты дало положительные результаты. По сравнению с применявшейся ранее кальцинированной известью, он имеет то преимущество, что при поглощении влаги значительно меньше увеличивается в объеме, чем известь. Для расфасовки обезвоживающих в-в, закладываемых в жестяные банки с сушеными продуктами, применяют пакеты из нового вида эластичной бумаги, растягивающейся при увеличении объема обезвоживающего в-ва. Пакеты укупоривают горячим способом. Т. С.

24298. Вопросы пригодности плодов для промышленной переработки. Богданский (Zagadnienie przydatłości przemysłowej owoców. Bogdański K. A.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 5, 194—199 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассмотрены требования, предъявляемые пром-стью к плодовому сырью, в зависимости от вырабатываемых из него продуктов и от технологич. процесса произ-ва. Описаны современные методы исследования сырья с целью определения его пригодности для переработки и работы, проводимые в целях создания необходимой сырьевой базы. Рассмотрена проблема улучшения технологич. качества сырья и организация работы опытных станций. Л. Ш.

24299. Микробиологическая порча томатопродуктов без выделения газов. Чиба (Paradicsomkészitmények gázfejlődés nélküli mikrobas elvaltozása és látszolagos romlása. Csiba Lajos), Élelm. ipar, 1954, 8, № 5, 147—151 (венг.; рез. русс., англ.)

Показано, что порча томатных консервов часто происходит без образования к-ты и вызывается развитием бактерий *Bac. subtilis*. Л. П.

24300. Дальнейшее изучение влияния нагревания на изменение окраски томатного сока. Крамер, Огл (Further studies on the effect of heat processing on tomato juice color. Kramer Amihud, Ogle W. L.), Food Technol., 1955, 9, № 4, 177—179 (англ.)

Проверка выведенной ранее ф-лы (РЖХим, 1954, 45756) для вычисления изменения окраски томатного сока при нагревании в разных условиях показала, что ф-ла дает вполне приемлемые результаты. Т. С.

24301. Терпкий вкус пищевых продуктов. Бейт-Смит (Astringency in foods. Bate-Smith E. C.), Food, 1954, 23, № 271, 124—127, 135 (англ.)

Рассматривается природа и хим. состав дубильных в-в в связи с их терпким вяжущим вкусом, а также их физиологич. воздействие на слюнные железы и органы вкуса. Приведены данные по общему хим. составу и по содержанию дубильных в-в в ряде плодов и продуктов их переработки в связи со вкусовыми качествами. Г. Н.

24302. Новый поточный метод стерилизации и розлива при высокой температуре продуктов с низкой кислотностью. Смит, Болл (A new process for continuous bulk sterilisation and high temperature filling of low acid foods. Smith Horace L., J, Ball C. Olin), Food Manufacture, 1955, 30, № 4, 139—143 (англ.)

Описан способ стерилизации консервов любой консистенции путем нагревания под давлением подлежащего наполнению в банки продукта до 120—126° с последующей расфасовкой в стерильные банки и закаткой в закрытой камере под соответствующим давлением. Давление в камере достигается нагнетанием стерильного воздуха. Т. С.

24303. Предварительное охлаждение цитрусовых плодов. Лавелл (Precooling citrus. Lovell B. E.), West. Fruit Grower, 1955, 9, № 8, 19—20 (англ.)

Правильным расположением штабелей и соответствующей подачей холодного воздуха в холодильную камеру достигается быстрое охлаждение плодов, упакованных в ящики, что обеспечивает высокую производительность и понижает себестоимость упаковки. Предварительное охлаждение цитрусовых плодов позволяет успешно применять для упаковки апельсинов и лимонов картонную тару вместо деревянной, что раньше считалось неприемлемым. Т. С.

24304. Охлаждение персиков водой. Каучман (Hydrocooling peaches. Couchman Robert), Western Fruit Grower, 1955, 9, № 8, 15—16 (англ.)

Для персиков, упакованных в деревянные ящики, впервые применено охлаждение водой. Для облегчения последующего стекания воды ящики имеют парафинированную прокладку. За 20 мин. т-ра плодов понижается на 22°. Опыты водяного охлаждения, проведенные в производственном масштабе, дали положительные результаты. Т. С.

24305. Хранение и консервирование цитрусовых соков. Хартман (Die Lagerung und Konservierung von Zitrussäften. Hartmann G.), Alkohol-Ind., 1955, 68, № 10, Beilage: Junge Destillateur und Brenner, 1—2 (нем.)

Рекомендуется хранить цитрусовые соки в темных, герметически закрытых стеклянных или глиняных сосудах. Свет, воздух, металлич. и деревянная тара способствуют окислению, изменению цвета и вкуса сока. Исключается кипячение и пастеризация, так как при нагревании свыше 60° цитрусовые соки теряют свои качества. Для консервирования цитрусовых соков применяется муравьиная к-та в кол-ве 0,4%, этиловый спирт 16%, сахар 65%. Смешивание сока с сахаром производят при нормальной т-ре без нагревания или применяют диффузионный способ, когда сахар помещают в полотняный мешок и опускают в сок до полного насыщения его сахаром. Н. Т.

24306. Влияние температуры хранения на качество консервированных долек грейпфрута. Хаггарт, Уэнзел, Мур (Effect of storage temperature on quality of canned grapefruit sections. Huggart R. L., Wenzel F. W., Moore E. L.), Food Technol., 1955, 9, № 5, 268—270 (англ.)

Консервированные дольки грейпфрута подвергали опытному хранению при 0°, 16, 21 и 35°. Показано, что при 35° ухудшение окраски и консистенции продукта наступает через 3—6 месяцев хранения; при 21° через 12 месяцев. Образцы, хранившиеся при 16° и ниже, сохраняют удовлетворительное качество в течение длительного срока. Во всех образцах с возрастанием т-ры и продолжительности хранения уменьшается содержание протопектина. Т. С.

24307. Морские перевозки апельсинов, лимонов и грейпфрутов. Дев (Conditions de transport en conservation par mer des oranges, citrons, pamplemousses. Dève F.), Rev. prat. froid, 1954, 10, № 14, 40—42 (франц.)

На основе данных, полученных при опытной перевозке цитрусовых плодов из Америки во Францию, рекомендуется во время морских перевозок в холодильных камерах поддерживать следующую т-ру: для апельсинов 4°, для лимонов и грейпфрутов 11—12°.

Содержание CO_2 в атмосфере камеры должно быть ≤1%, а влажность воздуха 85%. Т. С.

24308. **Дозревание при повышенной т-ре в атмосфере этилена груш сорта Пасс Крассан, предварительно хранившихся при различных температурах. Ульрих, Полен** (Maturation, par action combinée de la chaleur et de l'éthylène, de poires Passe Crassane préalablement conservées à diverses températures. Ulrich R., Paulin A.), Rev. gén. froid, 1954, **31**, № 12, 1255—1257 (франц.)

Груши, хранившиеся в течение 4 недель и дольше при 0° и 4°, впоследствии хорошо дозревают при 18° при отсутствии этилена. Груши, хранившиеся при той же т-ре в течение нескольких дней, для дозревания при 18° требуют присутствия этилена. Груши, хранившиеся при 10, 15 и 18°, дозревают значительно хуже и только в присутствии этилена. Т. С.

24309. **Выход и химический состав сока из марокканских апельсинов. Патрон** (Rendement en jus de quelques variétés d'oranges cultivées au Maroc et caractères chimiques de ces jus. Patron A.), Fruits et prim. Afrique Nord, 1955, **25**, № 264, 14 (франц.)

Найдено, что выход сока из апельсинов, выращенных в Марокко, в зависимости от сорта, составляет 35,8—55,4% от веса плодов. Содержание сухих в-в в соке 11,6—14,0%, кислотность в пересчете на лимонную 1,17—1,9%, содержание аскорбиновой к-ты 46,5—65,0 *мг*/100 *г*. Максим. выход сока дает сорт Валенсия поздний, миним. выход — сорт Пажарито. Т. С.

24310. **Содержание витамина С в соках черной смородины. Шварц, Мальш** (Der Vitamin-C.-Gehalt von schwarzem Johannisbeersüßmost. Schwarz G., Malsch L.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 4, 102—104 (нем.)

Показано, что конечное содержание аскорбиновой к-ты в опытных соках черной смородины равно ≃30 *мг*% и не зависит от условий обработки, хранения и соприкосновения соков с воздухом. Делается вывод, что процесс разрушения аскорбиновой к-ты в результате окисления кислородом воздуха не является решающим. В исследованных продажных образцах черносмородиновых соков содержание витамина С составляет 12,9—34,6 *мг*%. Проверка методики определения витамина С показала, что метод Фуйита и Ебихара дает цифры, близкие к методу Целлера; метод Забаличка дает завышенные результаты. Т. С.

24311. **Стойкие минеральные воды и лимонады. Вальтер** (Haltbare Mineralwässer und Limonaden. Walter Heinz), Lebensmittelindustrie, 1955, **2**, № 2, 44—45 (нем.)

Рассматривается вопрос получения биологически стойких минер. вод и лимонадов, что обусловливается в первую очередь санитарно-гигиенич. условиями хранения сырья и ведения процесса. Предлагается бактерицидный препарат серебра Cumasina EFB/3, добавляемый непосредственно в воду, идущую на изготовление напитков или сиропа. Л. Г.

24312. **Заготовка впрок белого соуса. Лонгре, Фелт** (Quantity white sauce mix. Longrée Karla, Felt Shirley A.), J. Amer. Diet. Assoc., 1954, **30**, № 11, 1131—1134 (англ.)

На основе проведенной опытной работы показано, что в сети общественного питания заправку для белого соуса, в рецептуру которого входят жир, мука и сухое обезжиренное молоко, возможно заготавливать впрок и хранить при ∼20° сроком до 2 месяцев. В момент приготовления соуса заправку разбавляют горячей водой (90°) и кипятят в течение 30 мин. На 1 *л* воды в зависимости от желаемой густоты соуса берут 200—380 *г* заправки. Рецептура заправки (в *кг*): 10 сухого обезжиренного молока, 5 муки, 5 маргарина, 5 гидрогенизированного жира. Т. С.

24313. **Влияние добавления иодированной соли на процесс переработки плодов и овощей. Коджима, Браун** (The effects of iodized salt in processed fruits and vegetables. Kojima Nakaji, Brown H. D.), Food Technol., 1955, **9**, № 2, 103—107 (англ.)

Показано, что применение с лечебной профилактич. целью иодированной соли не отражается отрицательно на качестве томатного сока, квашеной капусты, соленых маслин, консервированной овощной фасоли и кукурузы. Иодирование осуществляли путем добавления к поваренной соли 0,01% KJ или 0,013 KJO_3. На сохранность витамина С добавление соединений иода в указанной конц-ии не влияет. Т. С.

24314. **Опыты варки пищевых продуктов в алюминиевой посуде. Дешрейдер** (Étude sur la cuisson des aliments dans des ustensiles de cuisine en aluminium. Deschreider A. R.), Chimia, 1953, **7**, № 11, 248—255 (франц.)

Показано, что при кипячении в алюминиевой посуде 4%-ного р-ра поваренной соли в р-р переходит 3,3—20,2 *мг/л* алюминия. При кипячении р-ров, подкисленных уксусом, алюминий растворяется в кол-ве 2,5—18,5 *мг/л*. При кипячении 0,5%-ного р-ра $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 содержание Al доходит до 1349 *мг/л*. При варке в алюминиевой посуде различных плодов и овощей кол-во перешедшего в них алюминия составляет 0,1—10,1 *мг/л*. Следовательно, пищевые продукты оказывают на алюминий антикоррозийное защитное действие. Исключение составляет ревень, содержание алюминия в котором возросло на 26,8—57 *мг/кг*. При кипячении молока в р-р переходит 2,3 *мг/л* алюминия. Отмечено, что во всех случаях после энергичной чистки посуды кол-во переходящего в р-р Al увеличивается. Приведена таблица естественного содержания Al в различных продуктах; наиболее богат Al шпинат, содержащий до 604,9 *мг/кг*. Т. С.

24315. **Подача пара в автоклавы на консервном производстве. Латта** (Venting cannery retorts. Latta John F.), Canad. Food. Inds., 1954, **25**, № 9, 30—31 (англ.)

Рекомендуется подводить пар в автоклав при стерилизации консервов сверху, а вентиль для спуска воздуха помещать снизу, так как уд. вес насыщ. пара меньше чем воздуха. Приведена схема подачи пара в горизонтальные и вертикальные автоклавы. Т. С.

24316. **Изучение явления эрозии металлических консервных банок. Камбозу** (Ricerche e considerazioni sulfenomeno dell'erosione degli involucri delle conserve alimentari. Cambosu G.), Igiene mod., 1954, **47**, № 7—8, 501—512 (итал.; рез. англ., франц.)

Воспроизведение эрозии внутренних стенок металлич. консервных банок при хранении в них продуктов с кислой р-цией показало, что происходит электролиз, сопровождаемый поляризацией и деполяризацией системы за счет наличного Н. Указанные явления изменяют окраску продукта и его вкус. И. Б.

24317. **Изучение химического состава мяса молодняка крупного рогатого скота. Пальмин В. В., Боткина А. Г.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та мясной пром-сти, 1953, № 5, 17—37

Исследованы 15 туш молодняка (возраст 1,5—2 года). В отдельных отрубах определялось соотношение мяса и костей, а в мякотной части отрубов — кол-во воды, жира, полноценных и неполноценных белков и экстрактивных в-в с целью получения объективной характеристики пищевой ценности, как каждого из отрубов, так и туши в целом. Полученные результаты сопостав-

лены с соответствующими данными в отношении мяса взрослых животных. А. З.

24318. Копчение мясопродуктов в электрическом поле высокого напряжения. Федоров Н., Рогов И., Мясная индустрия СССР, 1955, № 1, 9—13

Опыты показали, что при напряжении в 50—60 *кв* процесс электрокопчения корейки, грудинки и бекона продолжается в среднем 50—60 сек., варено-копченых колбас — 40—60 сек., сыро-копченых и птицы — 2—3 мин. Установлено, что предлагаемый метод копчения практически применим в условиях работы мясокомбинатов. Мясопродукты, копченные в электрич. поле высокого напряжения, по цвету, вкусу и запаху тождественны продуктам, копченным обычным способом. А. П.

24319. Питательная ценность и вкусовые качества мороженого мяса. Кочевар (Nutritive values and flavor in frozen meat a review. Kotschevar Lendal H.), J. Amer. Diet. Assoc., 1955, **31**, № 3, 250—252 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. А. П.

24320. Применение низких и высоких температур в мясной промышленности для профилактики трихинеллёза. Лёринц, Немешери (Die Konservierungsverfahren der Fleischwarenindustrie als Präventionsmethoden gegen Trichinellose. Lörincz F., Nemeséri L.), Acta veterin. Acad. sci. hung., 1954, **4**, № 1, 73—92 (нем.; рез. русс.)

Изучались: 1) устойчивость инкапсулированных трихинелл при воздействии низких т-р —7° до —40°, высоких т-р (+60°), при сухом и мокром посоле, копчении, а также в условиях комбинации этих приемов; 2) устойчивость изолированных из капсуль трихинелл при воздействии низких и высоких т-р, а также р-ров NaCl различной конц-ии (1—20%). Найдено, что в быстро-замороженной свинине до —30° трихинеллы совершенно погибают. Засоленное и выдержанное в рассоле мясо, если конц-ия NaCl во всей его толще достигает 3—4%, после трехнедельной выдержки также безвредно. В сыро-копченых салями и колбасных изделиях 3—4% NaCl убивает всех трихинелл в течение двух недель; годным для переработки на изделия можно считать мясо, подвергшееся варке при 60° в течение 10 мин. В. Г.

24321. Устройство помещений для посола мяса. Клостерман (Lage und Einrichtung des Pökelraums), Vieh- und Fleischwirtschaft, 1954, № 7, 167—168 (нем.)

Описаны требования, предъявляемые на современных предприятиях мясной пром-сти к помещениям для посола мяса в отношении сухости, влагоизоляции стен, пола и потолков, установок для кондиционирования воздуха и материалов для изготовления посолочных чанов. В. Г.

24322. Микрофлора свиной корейки в процессе посола 1954 г. Агульник М. А., Корнеев И. П., Стратоницкая Г. А., Ветеринария, 1955, № 3, 78

Изучены динамика микрофлоры рассола и корейки, групповой состав микробов — наличие «солеустойчивых» и «ароматообразующих». Установлено, что объем микрофлоры в рассоле по мере уменьшения конц-ии соли увеличивается, а в корейке, по мере увеличения конц-ии,— уменьшается. Кол-во грамположительных спороносных палочек постепенно уменьшается, число грамотрицательных палочек остается без изменений. В толще посоленного мяса резко увеличивается кол-во кокковых. Предполагается, что в процессе возникновения ветчинности принимают участие ароматообразующие виды. А. П.

24323. Необходимость точной дозировки нитритов при посоле мяса. Фрейбе (Nitrit bei richtiger Anwendung ein wertvolles, bei falscher ein gefährliches Pökelmittel. Freybe C.), Vieh- und Fleischwirtschaft, 1954, № 7, 165—166 (нем.)

Указываются преимущества применения нитритов по сравнению с нитратами при посоле мяса и отмечается необходимость точной дозировки этих посолочных ингредиентов, так как они не безразличны для здоровья человека. В. Г.

24324. Исследование процесса проникновения поваренной соли в мышечную и жировую ткани. Кузнецова А. В., Мизинова И. М., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 58—59

Исследовалась солепроницаемость свиного филе и шпига при конц-ии NaCl 24%, жидкостном коэфф. **1 : 1** и т-ре помещения 4—5°. Скорость накопления соли в мышечной ткани примерно в 3,5 раза выше, чем в жировой. После 11 суток накопление соли в мышечной ткани еще продолжалось, проникновение же ее в жировую практически прекратилось. За период посола 5—16 суток содержание соли в мышечной ткани увеличивалось в среднем на 2,15%, а в жировой только на 0,41%. Л. Ш.

24325. Исследование температурных режимов варки колбасных изделий. Кабаков В. М., Кесельман Е. А., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 50—56

Определена необходимая длительность нахождения различных видов колбасных изделий в варочных камерах до достижения в середине батона 68°. Выведены эмпирич. ф-лы зависимости т-ры в центре батона от продолжительности тепловой обработки колбасных изделий и продолжительности варки от диаметра батона. Л. Ш.

24326. Улучшение качества мясных консервов новыми методами консервирования. Рёйтер (Bessere Qualität durch neue Konservierungsmethoden. Reuter H.), Vieh- und Fleischwirtschaft, 1955, № 6, 133—135 (нем.)

Для улучшения качества консервов из колбас рекомендуются новые методы консервирования, основанные на сокращении сроков тепловой обработки. Проведены испытания 11 сортов различных колбас (44 пробы) для консервирования в металлич. банках, снабженных вставкой Фрейбе. Найдено, что новая конструкция тары сокращает на 30% время стерилизации, гарантируя стерильность консервов. Содержимое банок сохраняет окраску и консистенцию, свойственные вареному мясу. Дается описание вставки Фрейбе. В. Г.

24327. Исследование по определению срока хранения мяса. Хукстра (Studies in verband met de houdbaarheid van vlees. Hoekstra J.), Tijdschr. diergeneeskunde, 1954, **79**, № 13, 484—494 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Гигиеническое состояние мяса должно оцениваться подобно молоку по содержанию бактерий. Предложен новый способ определения числа бактерий на поверхности мяса — способ отпечатка. Нижнюю, смоченную физиологич. р-ром поверхность резиновой пробки прижимают к поверхности мяса, закрывают этой пробкой пробирку, содержащую 5 *мл* стерильного физиологич. р-ра на каждый *см*² поверхности пробки, встряхиванием пробирки обмывают поверхность пробки и высевают жидкость на чашки Петри; подсчет колоний производят через 5 дней роста при комнатной т-ре. Поверхность пробки 1,25, для отпечатка мышц 3,15 *см*². Результаты, полученные по способу отпечатка, сопоставлены с таковыми способа Карлсруэ, по которому высевают физиологич. р-р, обмывший 2,85 *см*² поверхности вырезанного кусочка мяса. На коже свежезабитой свиной туши найдено по спо-

собу отпечатка, что lg числа бактерий равен 5,48, по способу Карлсруэ 5,13. Принимая предельное допустимое число бактерий в $10^{7,5}$ *см*², установлен предельный срок хранения свиной туши при комнатной т-ре 16 час., что совпадает с практич. данными. К. Г.

24328. **Новый мясоконсервный завод в Ютландии.** **Уэрнберг** (A new meat canning factory in Jutland. Wernberg N. E.), Food, 1955, **24**, № 287, 272—276 (англ.)

Описано устройство нового з-да мясных консервов в Брабранде (Дания), перерабатывающего ежегодно один миллион свиней и выпускающего ~8000 *т* консервов. Дается план з-да и 9 фото различных цехов. В. Г.

24329. **Определение содержания сахара в жидком гематогене с помощью рефрактометра «РЛ». Чернышева Л.**, Мясная индустрия СССР, 1955, № 3, 52

Разработан метод определения сахара в жидком гематогене с помощью рефрактометра «РЛ». 20 *г* гематогена перемешивают с речным песком при помощи стеклянной палочки, выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до образования сухого остатка, высушивают на электрич. плитке с асбестовой сеткой до получения мелкого рассыпчатого порошка. В чашку с порошком добавляют дистилл. воду, массу доводят до кипения и фильтруют в мерную колбу емк. 100 *мл*. Фильтр промывают трижды. Полученный прозрачный р-р желтоватого цвета доводят до метки при 20°, перемешивают и определяют содержание сахара рефрактометром, умножая показатель на 5. В. Д.

24330. **Ауреомицин как средство для предохранения рыбы от порчи. Гиллеспи, Биссетт, Бойд, Тарр** (Aureomycin in fish preservation. Gillespie D. C., Bissett H. M., Boyd J. M., Tarr H. L. A.), Canad. Fisherman, 1955, **42**, № 1, 16—17 (англ.)

Добавление антибиотика — гидрохлорида ауреомицина в дробленый или пластинчатый лед заметно подавляет рост бактерий на рыбе и удлиняет сроки ее хранения. Ауреомицин добавляют в морскую воду в отношении 1 : 1 000 000 при машинном приготовлении льда. Хороший эффект дает также погружение на 1 мин. потрошеной рыбы в р-р из 25—50 ч. ауреомицина на 1 млн. частей морской воды с последующим хранением во льду. Р. К.

24331. **Консервирование и переработка рыбы в Восточном Пакистане. Назар Ахмед** (Preservation and curing of fish in East Pakistan. Nazir Ahmad), Pakistan J. Sci., 1953, **5**, № 3, 117—122 (англ.)

Описаны способы переработки рыбы — вяление, сухой и мокрый посол, копчение и хранение свежей рыбы во льду. Даются некоторые теоретич. обоснования способов предохранения рыбы от порчи и перечисляются органолептич. признаки порчи рыбы. Прилагается перечень некоторых пород пресноводных и морских рыб, вылавливаемых в водоемах Пакистана. Р. К.

24332. **О применении в рыбной промышленности УФ-ламп для стерилизации. Кицман** (Bericht über die Verwendung von UV-Entkeimungslampen in der Fischindustrie. Kietzmann Ulrich), Lebensmitteltierartz, 1954, **5**, № 12, 139—140 (нем.)

Поверхность лососевых рыб при переработке их на консервы на разных стадиях технологич. процесса сильно обсеменяется бактериями. Облучение УФ-лампами (254 *mμ* и 0,4 А) на разном расстоянии от объекта и в течение практически допустимого времени (5 мин.) при проверке оказалось мало эффективным. Целесообразнее дезинфицировать облучением помещения, оборудование, рабочие столы. Р. К.

24333. **Организация контроля качества на рыбообрабатывающем предприятии. Хамптон** (The organization of a quality control program in a fishery plant. Hampton W. F.), Canad. Fisherman, 1955, **42**, № 1, 14—15 (англ.)

Качество продукции обеспечивается строго обусловленной спецификацией на сырье и тщательно выполняемыми операциями технологич. процесса с сохранением секрета произ-ва. Р. К.

24334. **Производство и экспертиза рыбных презервов. Брандт** (Herstellung und Begutachtung von Fischpräserven. Brandt A.), Monatsch. Veterinärmed., 1954, **9**, № 21/22, 481—484 (нем.)

Дана рецептура приготовления различных рыбных маринадов, презервов в масле, анчоусов и закусочной сельди; указаны сроки и условия их хранения. Описаны возбудители и органолептич. признаки бактериальной порчи. Указаны точки санитарного контроля и симптомы рыбных отравлений. Статья предназначена для работников санконтроля. Р. К.

24335. **Консервирование лососевых рыб в Британской Колумбии. Дьюберри** (British Columbia's salmon-canning industry. Dewberry Elliot B.), Food, 1954, **23**, № 274, 250—255 (англ.)

Описан непрерывный процесс консервирования лососевых (горбуша, кета, чавыча и др.) на крупнейших механизированных консервных з-дах Канады, сосредоточенных в провинции Британская Колумбия. Р. К.

24336. **Микроорганизмы на предприятиях молочной промышленности. Вольфрум** (Mikroorganismen im Molkereibetrieb. Wolfrum Fritz), Wiss. und Fortschr., 1955, **5**, № 7, 198—199 (нем.)

Обзорная статья о влиянии микроорганизмов в процессах произ-ва сыра, масла, ацидофилина и простокваши. Обсуждаются условия уничтожения патогенной микрофлоры молока. Л. К.

24337. **Охлаждение молока на фермах и его бактериальная обсемененность. Шуберт** (Bacteriological aspects of the farm cooling of milk. Schubert W. F.), Queensl., Agric. J., 1954, **79**, № 3, 158—159 (англ.)

Отмечено, что для сохранения качества молока, с бактериологич. точки зрения, недостаточно одного только охлаждения молока без соблюдения гигиены дойки на фермах, так как некоторые микроорганизмы могут развиваться и при низких т-рах с выделением продуктов, вызывающих пороки вкуса, а некоторые бактерии являются более активными после скрытого периода и впоследствии, при повышенных т-рах, могут быть причиной даже ускорен. порчи продукции. Г. Т.

24338. **Стерилизованное молоко. Туми** (Sterilised milk. Twomey T. P. J.), New Zealand J. Agric., 1955, **90**, № 6, 551—553, 555—556 (англ.)

Приведены описание технологич. процесса и экономич. целесообразность произ-ва стерилизованного молока в Новой Зеландии и конструкций стерилизаторов непрерывного и периодич. действия. Н. Б.

24339. **Пастеризация без трубчатых выдерживателей. Ханкинсон, Литский, Рид, Браун** (Pasteurization without holding tubes. Hankinson D. J., Litsky Warren, Read R. B., Jr, Brown R. R.), Milk Plant Monthly, 1954, **43**, № 10, 39—40 (англ.)

Для опытов пастеризации без выдерживания (нагревания до определенной т-ры и немедленного охлаждения) был сконструирован электропастеризатор, в котором молоко нагревалось за время прохождения по трубе, нагреваемой переменным током малого напряжения. Молоко нагнеталось через трубу сжатым воздухом под давл. 7,3—14,6 *атм* из резервуара емк. 22,7 *л*, при подаче от 27,2 до 145 *л/час*, скорости от 3,1 до 6,1 *м/сек* и Re = 3500—29 000. Диам. трубы

1,65—3,3 *мм*. Время нагревания от 4,4 до 98,9° от 0,1 до 1 сек, при скорости от 76,7 до 927 град/сек. Рабочее напряжение 0—15 *в*, сила тока 0—1200 *а*. Ток подключался непосредственно к трубе при расстоянии между клеммами 0,61—3,05 *м*. Установлено, что при скорости нагревания 77,7 град/сек вкус молока не изменяется при нагревании до 93°. Сливкоотделение несколько ухудшалось при т-рах до 80° и очень заметно при более высоких. Фосфатаза разрушалась при т-рах $<$ 90,6° и скорости нагревания 316 град/сек. Крит. т-ра не может быть указана до получения дополнительных данных. Микробы вида *Escherichia coli* уничтожались при т-рах до 74,4°. Приведена схема аппарата. Н. Б.

24340. **Теплотехнические предпосылки и зависимости при работе пластинчатых пастеризаторов для молока. Менникке** (Wärmetechnische Voraussetzungen und Forderungen für den Betrieb von Plattenerhitzern für Milch. Mennicke U.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 4, 256—262 (нем.)

Рассматриваются теплотехнич. свойства пластинчатого пастеризатора. Приведены различные ф-лы для расчета коэфф. регенерации тепла, дан анализ влияния местного прямотока на эффективность работы регенератора при общем противотоке. Выявлено влияние начальной и конечной т-р молока и коэфф. теплопередачи *k* на коэфф. регенерации. Установлена зависимость поверхности нагрева от коэфф. регенерации. При анализе работы пастеризационной секции рассмотрено влияние кратности воды (равной отношению часового кол-ва греющей воды к кол-ву молока) и выведены ф-лы, устанавливающие зависимость поверхности нагрева от производительности аппарата, коэфф. теплопередачи, кратности, начальной и конечной т-ры и коэфф. регенерации. Приведены 15 расчетных ф-л и 8 графиков. Н. Б.

24341. **Автоклавы, поточные стерилизаторы и аппараты для стерильного розлива молока. Шульц, Фосс, Кай, Клей** (Bildbericht über Autoklaven, Durchflußsterilisatoren und Einrichtungen zum sterilen Abfüllen. Schulz Erich, Voss Eberhard, Kay Hans Kley Walter), Milchwissenschaft, 1954, **9**, № 9, 295—307 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор способов произ-ва молока, стойкого при хранении. Приведены детальное описание и рисунки известных систем автоклавов и трубчатых поточных стерилизаторов. Обсуждается вопрос о возможности стерильной укупорки бутылок. В. Б.

24342. **Инактивация фосфатазы молока в пластинчатом пастеризаторе HTST. Хансен, Вуд, Торнтон** (Phosphatase inactivation in HTST pasteurization of milk. Hansen S. A., Wood F. W., Thornton H. R.), Canad. J. Technol., 1953, **31**, № 10—12, 240—249 (англ.)

Инактивация фосфатазы (Ф) изучалась в пластинчатом пастеризаторе HTST, оборудованном приборами для измерения времени выдержки и т-ры молока, которая изменялась в процессе пастеризации. Продолжительность выдержки каждой изучаемой т-ры регулировалась изменением длины трубы или скорости подачи молока насосом. Образцы молока для определений Ф отбирались из охлаждающей секции при 4,4—10° и хранились до следующего дня при 4,4°. Ф определялась по методике Сандерса и Сейгера (J. Dairy, Sci. 30 : 909—920, 1947). Изменение цвета измеряли с помощью фотоэлектрич. колориметра. Кол-во фенола определялось по стандартной шкале, приготовленной с известными кол-вами фенола. Ф считалась инактивированной при показании фенола 4 *мг* на 1 *л*. Инактивация в молоке Ф наблюдалась при 70° при выдержке 30 сек., при пастеризации при 71,1° требуемое время для инактивации было 16,8 сек. Указывается, что Ф не всегда может инактивироваться при указанных т-рах и времени выдержки, в силу неоднородности тепловой обработки всех слоев и частиц молока в тепловом потоке. Л. К.

24343. **Определение стойкости молока кальциевой пробой. Штальберг,** Молоч. пром-сть, 1955, № 2, 33—34

В пробирку с 10 *мл* молока наливают определенное кол-во *мл* 1%-ного р-ра $CaCl_2$ и ставят на 5 мин. в кипящую воду. Молоко, несвертывающееся с 0,5 *мл* $CaCl_2$, соответствует 1-му и 2-му классу по редуктазной пробе и двойному титрованию. Молоко, свернувшееся с 0,5 *мл*, но не свернувшееся с 0,3 *мл* р-ра $CaCl_2$, соответствует 3-му классу по редуктазной пробе и 2-му — по двойному титрованию. Положительный результат с 0,3 *мл* и отрицательный с 0,25 *мл* — 4-му классу по редуктазной пробе и 3-му по двойному титрованию. Молоко, давшее отрицательный результат с 0,5 *мл* $CaCl_2$, имеет высокое качество, может выдержать длительное хранение и содержит в 1 *мл* от 4 тыс. до 7 млн. бактерий. Кальциевая проба позволяет установить наиболее стойкое молоко из нескольких партий его, имеющих одинаковую титруемую кислотность. А. Т.

24344. **Новый прибор для определения разбавления молока водой. Бертуцци** (L'annacquamento del latte un nuovo strumento per la determinazione. Bertuzzi Alberto), Latte, 1954, **28**, № 4, 203—204 (итал.)

Описан «латтометр» — портативный рефрактометр, определяющий нежировой остаток в цельном молоке в пределах 0—12 об.%. А. Я.

24345. **Определение нейтрализующих веществ в молоке. Бохов** (Der Nachweis von Neutralisationsmitteln in Milch. Bochow Karl), Dtsch. Milch-Fett-Fleisch-Fisch Z., 1953, **5**, № 11, 286—288 (нем.)

Приведены методы, основанные на изменении веса золы молока, ступенчатом титровании, на изменении окраски и появлении хлопьев при сильном взбалтывании 1 *мл* исследуемого молока и 1 *мл* спирта с 1 *мл* индикаторного р-ра. Приведены таблицы различных случаев окраски и степени появления хлопьев в зависимости от видов нейтрализованного молока и градусов кислотности. Л. К.

24346. **Определение тромексана в молоке спектрофотометрическим методом. Крист, Келлер** (Über eine neue Möglichkeit des Tromexannachweises in der Milch. Christ M., Keller M.), Gynaecologia, 1953, **135**, № 4, 268—269 (нем.)

Описана возможность определения тромексана и его продуктов распада в молоке спектрофотометрич. путем. Спектр исследуемых в-в так типичен, что качеств. определению едва ли могут помешать другие в-ва. Для колич. трактования представляет интерес сравнение кривой поглощения тромексана и его продуктов распада со спектром исследуемого молока. Л. К.

24347. **Тепловая обработка в производстве сухого обезжиренного молока. Меррилл** (Evaluating the heat treatment of skimmilk in the manufacture of nonfat dry milk solids. Merrill Daniel W.), Milk Prod. J., 1955, **46**, № 7, 56—57 (англ.)

Содержание денатурированного сывороточного белка в сухом обезжиренном молоке является показателем степени тепловой обработки обезжиренного молока. Н. Б.

24348. **О типировании схемы производства масла по методу Мелешина. Крупин Г. В.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильной пром-сти, 1955, **7**, 65—70

Рассматривается 8 схем технологич. процесса произ-ва масла по способу Мелешина, предусматривающих различные варианты экономии тепла; для указанных

целей рекомендуются трубчатые тепловые аппараты вместо мешалочных. Г. П.

24349. **Определение содержания диацетила в коровьем масле, получаемом в провинции Перуджия. Часть I, Броджони** (Ricerca e dosaggio del diacetile nel burro prodotto in Provincia di Perugia. Nota Ia. Brogioni Manlio), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 2—3, 50—53 (итал.)

Изучено наличие в сливочном масле (образцы из провинции Перуджия) диацетила, в кол-ве 0,46—0,80 *мг/кг*, дана сравнительная оценка методов определения диацетила. А. Я.

24350. **Новый способ определения удельного веса и плотности молочного жира. Диланян З. Х., Агабабян А. А.**, Тр. Ереванск. зоовет. ин-та, 1954, № 17, 5—12

Разработана новая методика определения плотности молочного жира. В хим. стаканчике взвешивают 5 *г* профильтрованного молочного жира, который переносят затем в цилиндр емк. 50*мл* и прибавляют 40 *мл* ортодихлорбензола. Стаканчик промывают 2—3 раза небольшими порциями р-рителя и содержимое переливают в цилиндр. Плотность готового р-ра определяется весами Вестфаля или ареометром с делениями 1,2382—1,2482 при 20°. Плотность вычисляют по ф-ле: $(A/X) + Б = (БХП + A)/П_1$ где: Х — плотность молочного жира при 20°, А — кол-во исследуемого жира в *г*, Б — кол-во р-рителя в *мл*, П — плотность р-рителя при 20°, $П_1$— плотность исследуемого р-ра при 20°. Е. Б.

24351. **Константы чистого топленого масла, вырабатываемого в Индии, в частности, в условиях, преобладающих в штате Траванкур-Кочин. Ййер** (Constants of pure ghee with reference to conditions prevailing in Travancore-Cochin State. Iyer P. Janardana), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, **12**, 47—48 (англ.)

24352. **Определение содержания влаги в масле при сбивании на маслоизготовителе «Фритц». Добинский** (Wassergehaltsbestimmung bei der Fritz-Butterung. Dobinsky E.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, **2**, № 3, 52—53 (нем.)

Одним из главных затруднений при получении масла на непрерывном маслоизготовителе «Фритц» является постоянство содержания влаги в масле, так как при изменении содержания жира в сливках на 1% или т-ры сливок на 1° содержание влаги в масле изменяется на 1%. Показано, что соответствующим подбором величины сопла содержание влаги в масле можно поддерживать постоянным. Результаты даны в виде таблицы. На шибер маслоизготовителя наносят соответствующие шкалы, позволяющие быстро определять величину сопла в зависимости от содержания жира и т-ры сливок. Л. К.

24353. **Вопросы оценки масла. Брунке** (Aktuelle Fragen der Butterbeurteilung. Brüncke Rudolf) Dtsch. Milchwirtsch., 1955, **2**, № 8, 181—182 (нем.)

Обсуждаются вопросы повышения требования к более точному определению качества масла и необходимость установления хим. и бактериологич. контроля на всех предприятиях, помимо органолептич. оценки, так как такой комбинированный контроль в ряде случаев приводит к выявлению ошибок одной органолептич. оценки. Предлагается 20-балльная система оценки бактериально-хим. анализа масла. Л. К.

24354. **Применение ферментализаторов плодов шиповника и кристаллической аглюконной фракции флавоновых глюкозидов в качестве антиоксидантов при производстве коровьего масла. Новотельнов Н. В., Грищенко А. Д., Абрамова П. Ф.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, № 7, 3—11

Излагаются результаты ряда опытов по испытанию антиокислительного влияния на масло ферментированной вытяжки плодов шиповника, спиртоочищенного ферментативного концентрата и кристаллич. аглюконной фракции флавоновых глюкозидов шиповника совместно с аскорбиновой к-той, подтверждающих задерживающее влияние их на развитие таких пороков масла, как прогоркание, осаливание, штафф, а также на развитие микробиологич. процессов. Даются оптимальные конц-ии препаратов. Г. П.

24355. **Результаты и заключения по бактериологическим исследованиям масла за два года. Вольфрум** (Ergebnisse und Folgerungen aus zwei Jahren Bakteriologischer Butteruntersuchungen. Wolfrum Fritz), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, **2**, № 8, 178—181 (нем.)

Представлены графически результаты исследования 2464 проб кислосливочного и 336 проб сладкосливочного масла на содержание молочнокислых, щелочеобразующих и индиферентных бактерий, а также дрожжей, плесеней, бактерий группы кишечной палочки и гнилостных бактерий. Дано краткое описание методики исследования. Е. Ж.

24356. **Обогащение витамином С некоторых молочных продуктов. Скробанский Г., Тылкин В.**, Сов. торговля, 1955, № 6, 22—24

Обогащение мороженого, творожных сырков и простокваши аскорбиновой к-той и концентратом витамина С из шиповника повышает пищевую ценность этих продуктов, не снижая их вкусовых достоинств. При хранении мороженого при —18° в течение 3 суток, сырков творожных и простокваши при +4° в течение суток витаминная активность этих продуктов не снижалась. Витаминизация указанных молочных продуктов жидкой вытяжкой витамина С из зеленого грецкого ореха дала отрицательные результаты. В. Б.

24357. **Новейшее оборудование в пищевой промышленности. Ашер** (Chemical engineering methods in the food industry. Usher J. D.), Chemistry and Industry, 1954, № 34, 1031—1039 (англ.)

Описание последних достижений в области хранения и перевозки молока и пива; спец. транспортеры для подачи и опрокидывания фляг с молоком, охлаждаемые танки для хранения молока на молочных фермах, насосы из нержавеющей стали для подачи молока, цистерны новой конструкции с искусств. охлаждением и термоизоляцией для хранения молока емкостью до 11 000 *л*, бродильные чаны из нержавеющей стали для пива, цистерны для перевозки пива, рассчитанные на высокое давление CO_2, а также цистерны для перевозки других жидких пищевых продуктов, напр. сидра, для которого требуются цистерны из молибденистой стали. Т. С.

24358. **Обработка воды на предприятиях молочной промышленности. Об опытах с катадин-аппаратом при производстве подсырного масла. Стюсси** (Behandlung von Wasser im Milchwirtschafsbetrieb. Über einige Versuche mit Katadyn in der Butterei. Stüssi D.), Schweiz. Milchzeutung, 1954, **80**, № 93, 616—617 (нем.)

Используя стерилизующее действие благородных металлов, сконструированы аппараты, основанные на внесении в воду небольших кол-в серебра. Обрабатываемая вода либо проходит через фильтр, содержащий серебро на керамич. подложке, либо серебро электролитически вносится в воду. Аппараты последнего вида носят название катадин-аппараты. При работе такого аппарата за 1 *а-ч* и напряжении 1,5 *в* обрабатывается 20 $м^3$ воды, при этом вносится серебра 100 $\gamma/л$. Были поставлены 3 параллельных опыта получения подсыр-

ного масла: обычный способ, с предварительной обработкой промывной воды в катадин-аппарате (1200 γ/*л*), а также с предварительной обработкой воды и сливок (1500 γ/*л*). После 21-дневного хранения масла при $+2°$ и 61-дневного хранения при $-16°$ оказалось, что применение катадинизированных сливок и воды позволило получить масло с наиболее высокими показателями стойкости в хранении. Для питьевой воды и воды для бытовых нужд норма серебра установлена не больше 200 γ/*л*. Л. К.

24359. **Промышленная переработка сыворотки. Шиман** (Průmyslové zpracování syrovátky. Šiman Josef), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 6, 265—267 (чеш.)

Рассмотрены 3 группы способов промышленной переработки сыворотки: 1) концентрирование до 60—65% сухих в-в и высушивание. Концентрат применяется как корм, в хлебопечении, сыроделии, произ-ве конфет и колбас; 2) хим. переработка для получения лактозы для фармацевтич. пром-сти, в особенности при произ-ве пенициллина; белки используются в сыроделии, на корм; 3) микробиологич. переработка сыворотки, которая предусматривает получение молочной, масляной, пропионовой или лимонной к-т, этилового или бутилового спиртов, ацетона, биосинтеза белков — путем выращивания дрожжей или плесневых грибков. И. Р.

24360. **Влияние внешней среды на созревание сыра чанах. Никогосян Х. И.,** Тр. Ереванск. зоовет. ин-та, 1954, № 17, 29—40

Предложен новый способ созревания сыра парафинированием рассольных сыров после двухмесячного содержания в рассоле и дальнейшего хранения их в обычных условиях. Изучены изменения влаги, соли, растворимого азота, зрелость, органолептич. оценка в парафинированных и непарафинированных сырах. Установлено, что парафинирование рассольных сыров приводит к более глубокому распаду белка, улучшает качество сыра при хранении, сохраняя специфич. вкус рассольных сыров, предохраняет сыр от высыхания. Е. Б.

24361. **Порок окраски сыра, его возникновение и борьба с ним. Петерсен** (Käse-Farbfehler — ihre Entstehung und Bekämpfung. Petersen Nis), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 15, 204—206 (нем.)

Порок «мраморный» сыр возникает при быстром нагреве сырной массы в ванне; сырное зерно ломается, его внешняя поверхность частично теряет окраску, которая в дальнейшем не восстанавливается. В готовом сыре отчетливо видны отдельные зерна. Особенно часто этот порок проявляется в сырах с низким содержанием жира. Для предотвращения порока рекомендуется молоко при свертывании перемешивать. «Слоистый» сыр получается при поздней посолке или если сырная масса перед посолкой была сильно охлаждена и образовались комья. Неравномерная посолка обусловливает и неравномерность молочнокислого брожения. Это приводит к неоднородной окраске сырного теста, для избежания чего необходимо быстро удалять сыворотку, периодически перемешивая сырную массу, и своевременно начинать посолку сыра. «Остросоленый» сыр возникает в том случае, если молодой сыр долго находится в солильном бассейне. В подкорковых слоях сыра распространяются светлые круги. Высокая конц-ия соли в солильном бассейне дает твердый и крошливый сыр с белой сердцевиной. Остросоленый вкус, возникший непосредственно после посолки, можно ликвидировать, промывая сыры проточной водой, нагретой до т-ры солильного бассейна. Красящие в-ва могут проникать в сырную массу через корку. Порок начинается с темнозеленого окрашивания сыра, которое переходит в красно-коричневое. Рассматриваются пороки сыра с красной, серой коркой, сыры с коричневым и черным окрашиванием. Л. К.

24362. **Обработка поверхности твердых сыров при хранении консервирующими средствами снижает потери до минимума. Гурка** (Konservierende Oberflächenbehandlung beim Lagern von Hartkäse vermindert Verluste auf ein Mindestmaß. Hurka W.), Österr. Milchwirtsch., 1954, **9**, № 16, 225—227 (нем.)

Применяемое в Швеции парафинирование твердых сыров весом до 20 *кг* с добавлением 8% газообразных фунгицидов снижает плесневение с 35% до 2—3%. Для сыров весом более 20 *кг* практикуется смазывание поверхности смесью, состоящей из 3 ч. льняного масла, 7 ч. минер. масла и газообразного фунгицида в том же кол-ве. Е. Ж.

24363. **Черный перец из Нигерии. Браун, Кумс, Пиккеринг** (Black pepper from Nigeria. Brown E., Coomes T. J., Pickering G. B.), Colon. Plant and Animal Prod., 1954, **4**, № 4, 320—328 (англ.)

Приведены результаты хим. анализа образцов черного перца (Piper nigrum), полученного из Нигерии. Перец содержит влаги 8,8%, золы общей 3,1%, золы нерастворимой в HCl 0,04%, в-в, извлекаемых эфиром, нелетучих 7,6%, летучих 0,7%, «пиперина» 4,78%, сырой клетчатки 8,5%, сырого белка 9,6%; вес 100 зерен составляет 4,49 *г*. Сравнительный анализ трех индийских сортов перца, выращенных в Нигерии, обработанных и необработанных перед сушкой горячей водой, показал, что данные сорта отличаются более высоким содержанием крахмала и пониженным содержанием пиперина. Несмотря на то, что аналитич. показатели исследованных проб несколько необычны, они соответствуют Гост Мин-ва с. х. США. Г. Н.

24364. **Изучение привкусов и запахов, получаемых при хлорировании простых азотсодержащих соединений. Инголс, Ходжден, Хилдебранд** (Study of tastes and odors produced by chloridation of simple nitrogenous compounds. Ingols R. S., Hodgden H. W.), Hildebrand J. C.), J. Agric. and Food. Chem., 1954, **2**, № 21, 1068—1070 (англ.)

Исследованием действия Cl на аминокислоты установлено: аланин при действии HOCl или монохлорамина дает пировиноградную к-ту, сообщающую воде привкус горелого, или уксусный альдегид, имеющий приятный вкус и аромат, но нестойкий в присутствии избытка Cl. ClO_2 не реагирует с аланином. Фенилаланин при действии HOCl (и, в меньшей степени, монохлорамина) дает фенилпировиноградную к-ту с вкусом вареных томатов. Пролин под действием HOCl дает привкус красной гвоздики при конц-ии 10—30 *мг/л*, ClO_2 и монохлорамин действуют также, но медленнее. Из аргинина при хлорировании образуется трихлорамин. Г. Н.

24365. **Сообщение об извлечении различных (пищевых) водорастворимых красителей. Мотье, Поттера** (Note sur l'extraction de divers colorants hydrosolubles. Mottier M., Potterat M.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch und Hyg., 1953, **44**, № 3, 293—302 (франц.; рез. англ.)

Краткий обзор по вопросу извлечения водорастворимых синтетич. красителей из водн. р-ров органич. р-рителями. Показано, что хинолин полностью извлекает при $\sim 20°$ без применения нагревания все красители, допустимые к применению швейцарским пищевым законодательством. Наиболее успешно извлечение и разделение красителей методом хроматографии протекает в буферном р-ре при pH 3. Приведенный метод извлечения и разделения красителей является простым и быстрым. Т. С.

24366. **О синтетическом β-каротине и его применении как пищевого красителя. Шухардт** (Über das synthetische β-Carotin und seine Verwendung als Lebensmittel-Farbstoff. Schuchardt W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, **56**, № 12, 986—989 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Каротин применяют как пищевой краситель. В получаемых концентратах β-каротину (**I**) сопутствуют каротиноиды, которые оказывают неблагоприятное влияние на сохраняемость, вкус и запах окрашенных ими пищевых продуктов. Дан обзор химии **I**. Описаны синтез, лежащий в основе произ-ва технич. каротина, и свойства синтетич. *транс*-**I**. Он может применяться как естественный краситель. Синтетич. **I** соответствует по хим., физ. и биологич. свойствам **I** из растительных и животных продуктов. **I** устойчив при т-ре не выше 60°, хорошо без изменений растворяется и пригоден для употребления в произ-ве маргарина и для окрашивания других пищевых продуктов. Качество продуктов, окрашенных синтетич. **I**, не ухудшается. Л. В.

24367. **Паспортизация пищевых красителей. Вулф** (Trends in certified food colors. Woolf Louis J.), Coffee and Tea Inds, 1954, **77**, № 4, 73, 81—82 (англ.)

Рассматривается перечень красителей для пищевых продуктов, начиная с 1906 г., постепенно кол-во разрешенных красителей увеличивалось, и в 1950 г. было паспортизовано 19 красок. Впоследствии установили, что три краски не могут считаться безвредными и их исключили из числа паспортизованных. М. А.

24368. **Об использовании антибиотиков в пищевой промышленности. Раутенштейн Я. И.**, Вестн. АН СССР, 1954, № 5, 44—48

Обсуждаются перспективы применения в пищевой пром-сти фитонцидов и использования явления антагонизма между микробами. Т. С.

24369. **Обнаружение мытых яиц. Брукс, Хейл** (The detection of washed eggs. Brooks J., Hale H. P.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 1, 37—47 (англ.)

Приведено сравнительное описание и оценка методов обнаружения мытых яиц. Предложен точный и, при желании, полуколич. метод, основанный на фотохим. восстановлении AgCl. Каплю дистилл. воды (0,04 *мл*) наносят на поверхность яйца, через 3 мин. перемешивают стеклянным волоском и из нее берут микрокаплю (0,01 *мл*) и наносят на полоску фильтровальной бумаги, пропитанной 0,02 н. р-ром $AgNO_3$. В центре образовавшегося влажного пятна помещают микрокаплю 0,02 н. р-ра $AgNO_3$, выдерживают бумагу в течение 5 мин. на расстоянии 76 *мм* под УФ-лампой. Происходит проявление пятна. При двойном нанесении $AgNO_3$ восстановленное серебро располагается в центре пятна. Пятна, полученные при исследовании мытых и немытых яиц, различны по окраске и диаметру пятна. Показано, что капля 0,005%-ного р-ра KCl дает темносерое пятно ~2 *мм* в диаметре. Точность определения может быть повышена измерением поглощения света пятном. Приводится таблица зависимости между конц-ней KCl и поглощением света и диаметром пятна. Г. Н.

24370. **Новые ферментативные препараты. Снайдер** (New enzymes «Open new Doors». Snyder Eric G.), Food Engng, 1953, **25**, № 6, 89—90, 92 (итал.)

При произ-ве сухих яичных продуктов применяется новый ферментативный препарат, катализирующий окисление глюкозы до глюконовой к-ты, что предотвращает потемнение готового продукта, являющееся результатом взаимодействия сахаров с белками. Действуют два фермента. Назначение одного — окисление глюкозы при достаточном присутствии O_2, другого — выделение O_2. Необходимый для р-ции O_2 получается при разложении H_2O_2 каталазой, которая входит в состав препарата. Обработка жидкого яичного белка проводится в котле из нержавеющей стали с паровой рубашкой, снабженном мешалкой и крышкой. pH продукта доводят до 7,0—7,5 добавлением соляной, молочной или лимонной к-т, поддерживая т-ру на уровне 29—32°. На 1 *т* белка требуется 110 *г* сухого препарата или 454 *г* жидкого. Добавление производится непрерывно в течение 6 час. (процесс длится 7 час.), после чего белок высушивается обычным способом. При обработке меланжа pH не имеет значения, т-ру доводят до 38°, дозу препарата увеличивают в три раза. Продолжительность обработки сокращают до 3,5 час. Обработанные сухие яичные продукты стойки при хранении. Указывается на возможность применения указанного препарата для предотвращения неферментативного потемнения плодов и овощей при консервировании и сушке, а так же при произ-ве пива и безалкогольных напитков, когда сахар присутствует в виде глюкозы; фруктозу препарат не окисляет. Препарат вырабатывается специфич. грибком. Методы выращивания грибка и извлечения фермента подобны применяемым при произ-ве антибиотиков. Предпринимаются попытки использования бактерицидного действия H_2O_2 для предотвращения бактериального загрязнения продуктов (в частности, молока), с последующим разложением H_2O_2 каталазой. Обработка H_2O_2 в комбинации с каталазой может быть применена для отбеливания пищевых продуктов. Г. Н.

24371 П. **Бродильные смеси для производства хлеба и пекарных изделий и способ их получения** (Leavening agents for production of bread and pastry and process of manufacturing them) [Vereinigte Mautner Markhof'sche Presshefe Fabriken]. Англ. пат. 690773, 29.04.53 [Food Manufacture, 1953, **28**, № 9, 377 (англ.)]

Смесь состоит из дрожжей и молочнокислых бактерий, выделенных из среды, где они культивировались, и содержит больше одной бактерии на каждую дрожжевую клетку. Эта смесь, при влагосодержании 70—80%, на 100 вес. ч. хлебопекарных дрожжей содержит, считая на сухое в-во, 15—20 ч. живых бактерий. Для получения этой смеси размешивают муку или лучше отруби в воде с сахаром, усвояемым молочнокислыми бактериями, и солодом, засевают культурой бактерий и дают бродить при 30—40°. Через 15 час. после засевания это сусло, при поддержании т-ры 35°, в 1 *см*^{3} содержит ~10^9 бактерий. После сепарации бактерий оставшаяся прозрачная жидкость содержит 0,7% молочной к-ты, которую из нее можно выделить. Г. К.

23372 П. **Способ производства сухих печений** (Verfahren zur Herstellung von trockenen Backerzeugnissen) [Verkadés Fabrieken N. V.]. Пат. ФРГ 900682, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4056 (нем.)]

При изготовлении сухого печения, напр. сухарей, вафель и кекса, к исходному сырью, в частности муке, прибавляют аскорбиновую к-ту или в-во, содержащее ее в кол-ве >10 *мг* на 100 *г* сырья вместе со средством, препятствующим окислению, напр. HPO_3. Выпечка производится в атмосфере индиферентного газа. С. Н.

24373 П. **Иогурт в виде напитка. Матти** (Yoghurt drink. Matti L.), Австрал. пат. 161169, 3.03.55

Патентуется напиток, называемый иогуртом и представляющий собой свежее или восстановленное обезжиренное молоко, заквашенное закваской, состоящей исключительно, или в основном, из культур *Thermobacterium bulgaricum* и *Streptococcus thermophilus*.

Готовый продукт должен обладать небольшой вязкостью и кислотностью не свыше 112,5°. В. Н.

24374 П. Процесс изготовления пищевого продукта из меда и молока. **Кларк, Фигут** (Process for preparation of an edible composition from honey and milk. Clark I. M., Fieguth M.), Англ. пат. 705059, 10.03.54 [Food., 1954, **23,** № 271, 157 (англ.)]

Продукт получают смешиванием жидкого меда, нагретого до 40° с большим кол-вом сухого молочного порошка, который подогревается предварительно до т-ры меда. Смесь обезвоживается и доводится до твердого состояния при т-ре не выше 45°, высушенный продукт размалывается в порошок и упаковывается в воздухонепроницаемую тару. Сухое молоко может быть изготовлено из целого или снятого молока, а также из свежего молока. Разные сахара, близкие к сахарам меда, такие, как глюкоза, лактоза и мальтоза, могут также добавляться к молочному порошку, чтобы повысить лечебный эффект меда. Продукт в составе 20% пчелиного меда, 10% лактозы и 70% сухого цельного молока может служить хорошим питанием для детей. При использовании свежего молока мед растворяют в нем при т-ре $<40°$ при максим. конц-ии в 4% и р-р высушивают на барабанах или на распылительной сушилке при т-ре ниже 80° при пониженном давлении. А. Ф.

24375 П. Стабилизация смеси для мороженого. **Стейнер, Сперри** (Stabilized ice cream mixes. Steiner Arnold B., Sperry Gerald D.), Канад. пат. 505531, 7.09.54

Патентуется метод стабилизации мороженого, отличающийся введением в смесь перед фризированием пропиленгликолевого эфира альгиновой к-ты. Физ.-хим. показатели стабилизатора: степень этерификации — 40%, действительная вязкость 2%-ного водн. р-ра при pH 3,5—2500 *спуаз.* Г. Т.

24376 П. Аппарат для сепарирования жира из молока. **Гаумент** (Apparatus for separating butterfat from milk. Goument Vear Oliver). Пат. США 2694520, 16.11.54

Предложена новая конструкция барабана для получения молочного жира при помощи сепаратора. Барабан состоит из двух пакетов тарелок. Молоко сначала поступает в первый пакет и сепарируется, причем отделяется жир и осаждаемая часть белка. Полученная фракция промывается водой и снова сепарируется во втором пакете, где жировая часть эмульсии отделяется от белковой. Отсепарированная часть выходит для промывки в смесительную камеру, расположенную между первым и вторым пакетами, в которую поступает вода. Эмульсия жира в воде и суспензия белкового осадка в воде отводятся из барабана каждая в отдельности в спец. сборники. Н. Б.

24377 П. Аппарат для стерилизации или пастеризации молока и других пищевых продуктов. **Деккерс, Сиболс** (Apparatus for sterilizing or pasteurizing foodstuffs, especially milk. Dekkers P. M. C., Siebols P.). Англ. пат. 714221, 25.08.54 [Food, 1954, **23,** № 277, 399 (англ.)]

Предложен аппарат для тепловой обработки молока в бутылках. Корзины с бутылками устанавливают штабелями в камере, в которой их нагревают паровоздушной смесью и охлаждают влажным паром и водой. Подача воздуха устроена так, что можно осуществлять как замкнутую циркуляцию воздуха, так и прямоточное обдувание. Аппарат может быть применен и для приготовления иогурта. Н. Б.

24378 П. Применение подогревания при производстве сыра из молока с низким содержанием жира. **Силберман** (Production of heat-treated cheese products from milk of low fat content. Silberman Samuel) [Faster Food Products Co.]. Пат. США 2701202, 1.02.55

Патентуется усовершенствование технологии произ-ва из молока сыров с содержанием жира $<8\%$, заключающееся в отделении белковой массы от сыворотки при помощи центрифугирования и подогревании собранной сырной массы до т-ры не ниже 55° перед дальнейшей обработкой. Г. Т.

См. также: 22791, 22798, 24677; 7523Бх, 7807Бх, 8180Бх, 8206—8209Бх, 8228Бх, 8238Бх, 8239Бх, 8243Бх, 8244Бх, 8247Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

24379. Химия кожи. **Филлипс** (The chemistry of leather. Phillips Henry), J. Roy. Soc. Arts, 1954, **102,** № 4934, 824—875 (англ.)

3 лекции, представленные о-ву ремесел (The Royal Society of arts) к двухсотлетию его основания, являются обзором работ по химии, структуре и свойствам кожи. М. Л.

24380. Регенерация тузлучного раствора при помощи кремнефтористого натрия. **Ширинский М.,** Мясная индустрия СССР, 1954, № 5, 36

В чан (емк. 6 *m*) с отработанным тузлучным р-ром вводят 3—4 *кг* кремнефтористого натрия. Через 10—15 мин. рассол перемешивают и после отстаивания переводят в другой чан, куда добавляют NaClдо конц-ии 24° Bé, фильтруют и переводят в отстойник. После отстаивания осветленный р-р сливают с образовавшегося на дне осадка грязи. Кол-во микробов в 1 *мл* рассола до регенерации 30 080, после — 90. И. Э.

24381. Применение $Na_2[SiF_6]$ для предохранения восточно-африканского кожевенного сырья от порчи при сушке в тени в завешенном виде. **Бикбейн, Миттон** (The use of sodium silicofluoride as a preservative for East African hides, suspension dried in the shade. Beakbane H. R., Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, **39,** № 5, 138—149 (англ.)

Восточно-африканское кожевенное сырье перед сушкой в тени погружалось на разные промежутки времени (от 2—3 мин. до 2 час.) в насыщ. р-р $Na_2[SiF_6]$ (I). Эти р-ры анализировали до и после погружения шкур, а высушенные шкуры направляли на переработку и физ.-мех. анализ. Тщательный осмотр сырья показал, что гнилостные повреждения снизились после погружения шкур в р-р I на 30—60 мин. Поскольку возможное повреждение ограничивается лицевым слоем, физ.-мех. испытания не показывают разницы между кожей из необработанного и обработанного I сырья. Не обнаружено разницы в выходе голья от веса сухой шкуры в зависимости от ее обработки I. Рекомендуется перед завеской шкур для сушки обрабатывать их 30 мин. в насыщ. р-ре I. М. Л.

24382. Влияние условий хранения и состава пикельной жидкости на разрушение шкур. **Боуз, Миттон** (The influence of the conditions of storage, and of the composition of pickle liquor on the deterioration of skins. Bowes J. H., Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39,** № 2, 36—56 (англ.)

В лабор. условиях изучалось влияние состава пикельной жидкости и условий хранения на качество шкур после хранения и полученных из них кож. Специально приготовленные образцы пикелевали р-рами, содержащими 3; 6; 12 и 24% соли и 0,75; 1,50; 2,25; 3,0% H_2SO_4 от веса золеного голья, и хранили при 0; 20; 30; 40° различное время (до 9 ме-

сяцев). Все дефекты голья после хранения обусловлены хим. воздействием, так как заметного роста плесеней не наблюдалось. При хранении при т-ре ниже 20° в испытанных пределах конц-ий соли и к-ты повреждения голья малы, хотя они увеличиваются с ростом кол-ва к-ты. При т-рах выше 20°, особенно при больших кол-вах к-ты, порча голья значительна. В этом случае лучше применять более высокие конц-ии соли, напр. 12%. Если нельзя избежать повышенных т-р (~40°), надо снизить кол-во к-ты до 0,025 н. в остаточном пикельном р-ре. Но такое кол-во к-ты не предохраняет голье от развития плесеней. Небольшие кол-ва железа и кальция в пикельном р-ре не снижают прочности кожи. Шкуры, содержащие жир во время пикелевания и хранения, дают менее прочную кожу, даже при удалении жира перед дублением. Содержание растворимого азота в пикелеванной шкуре хорошо коррелируется с показателями прочности готовой кожи. И. Э.

24383. Обезволашивание раствором под давлением. **Тимохин Н. А., Копейкин В. С.,** Легкая пром-сть, 1955, № 6, 41—44

Описано устройство агрегата для обезволашивания шкур, который состоит из: а) шприцкамеры для нанесения обезволашивающего р-ра на мездру шкуры под давл. 4—5 *ат*; б) камеры для ослабления волоса, через которую проходят намазанные шкуры, в) шерстосгонной машины. Шкуры после обычной отмоки и отжима подаются в расправленном виде под распылитель, затем на шестах в камеру для ослабления волоса, после чего поступают на шерстосгонную машину. Отсюда шерсть пневматически передается в сушилку непрерывного действия, а голье ленточным транспортером — на соответствующие операции. Нормальное ослабление волоса шкур овчины и козлины при конц-ии Na_2S 150 *г/л* достигается через 40—45 мин., для выростка и полукожника требуется ~ 4 час. М. Л.

24384. Выработка стелечной кожи заданной и равномерной толщины. **Овечкин Е. С., Эпштейн Р. К.,** Легкая пром-сть, 1954, № 11, 36—38

Ввиду больших перепадов толщины в разных топографич. участках стелечных кож, поступающих на обувные фабрики, приходится путем распиливания деталей выравнивать их толщину. Снимаемый при этом спилок почти не используется. По расчетам излишняя толщина деталей низа обуви достигает 50—60%, что характеризует большой перерасход сырья. Во избежание таких потерь предложено распиливать толстые шкуры в голье лицом вниз для получения равномерного по толщине мездряного спилка стелечного назначения, а получаемый лицевой спилок использовать в зависимости от его толщины на произ-во верхней обувной или подкладочной кожи. По этому методу были переработаны 7 партий среднего и тяжелого сырья. Стелечные мездряные спилки получались 3 категорий толщины 2,6—3,0; 3,1—3,5; 3,6—4,0 *мм*. При раскрое этих спилков получается хороший выход равномерных по толщине деталей. Из снятого при распиливании голья лицевого спилка было получено 47% (по площади) хромовой кожи для верха обуви и 53% подкладочной кожи. Хромовая кожа из лицевых спилков характеризуется пониженной прочностью. М. Л.

24385. Зависимость свойств кожи от вида применяемого дубителя. **Вебер** (Die Eigenschaften von Leder und ihre Beeinflussung durch die Art der verwendeten Gerbmittel. **Weber W.**), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 4, 53—55 (нем.)

Дан обзор различных способов дубления кожи. Сравниваются кожи растительного, жирового, хромового и других видов минер. дубления, а также дубления синтанами и комбинированного дубления. М. А.

24386. Влияние изменений дубящих соединений хрома на связывание их коллагеном. **Страхов И. П.,** Легкая пром-сть, 1954, № 12, 26—29

В процессе дубления изменяется состав комплексных соединений хрома, что замедляет диффузию этих соединений в голье и их фиксирование коллагеном. Показано, что эти изменения обусловливаются вхождением анионов, в основном SO_4^{2-}, во внутреннюю сферу комплекса, а также взаимодействием комплексных соединений хрома с продуктами гидролиза белков, попадающими, напр., в дубильный р-р с пикельными жидкостями. В результате указанных процессов хромовые комплексы становятся устойчивыми и во внутреннюю сферу их не могут внедряться функциональные группы коллагена. И. Э.

24387. К вопросу о теории жирового дубления. **Чепеляк** (Contributions à la théorie du chamoisage. **Czepelak V.**), Rev. techn. inds cuir, 1954, 46, № 12, 257—262 (франц.)

При окислении жиров, применяемых в жировом дублении, вначале глицериды ненасыщ. жирных к-т превращаются в глицериды оксижирных к-т, которые гидролизуются с образованием свободных оксижирных к-т, а последние разлагаются с образованием акролеина и других летучих и растворимых в-в неизвестного строения. На основе этих представлений были проведены опыты по определению дубящих свойств отдельных из указанных компонентов. При обработке голья только газообразными летучими продуктами эффект дубления обнаруживается, но полученная кожа отличается жесткостью, сохраняющейся даже после последующего жирования. Водорастворимые продукты, содержащие небольшое кол-во глицерина, растворимые оксижирные к-ты, органич. к-ты, титруемые с фенолфталеином, также обладают дубящими свойствами, но в меньшей степени, чем летучие продукты, а получаемая кожа напоминает полученную с летучими продуктами. Спиртовые р-ры оксижирных к-т обладают дубящими свойствами, но получаемые кожи также отличаются жесткостью. Автор приходит к выводу, что «таннидами рыбьего жира» является хим. соединение альдегидов с ненасыщ. окисленными жирными к-тами. При дублении следует так регулировать процесс, чтобы не было чисто альдегидного дубления или чтобы оно не превалировало. Пригодный для замшевания жир при окислении увеличивается в объеме и при этом разрыхляет волокна кожевой ткани, что определяет мягкость замши. Замша, продубленная рыбьим жиром, но не обработанная щел. р-ром, при намокании и последующем высушивании усаживается и становится жесткой. После обработки щелочью замша остается мягкой даже после экстрагирования ее эфиром, намокания и высушивания. Таким образом, обработка щелочью производит стабилизирующее действие на продукты окисления рыбьего жира, образующиеся при дублении. И. Э.

24388. Синтетические смачиватели в кожевенной промышленности. **Ваго, Рети** (Helyettesítő zsírozóanyagok a bőriparban. **Vágó György, Réti János**), Bőr-és cipőtechn., 1954, 4, № 5, 139—144 (венг.)

Рассматривается получение и применение синтетич. смачивателей из хлорированных углеводородов и продуктов окисления парафиновых углеводородов. Окисленные парафины вместе с хлорированным газойлем показали лучшие результаты, чем один хлорированный газойль. Проведенные опыты показали, что можно заменить 50% естественных жирующих материалов искусственными, что приведет к освобождению большого кол-ва жиров, в основном для пищевой пром-сти. Б. Т.

24389. Полимеры в качестве связующих в отделочных материалах для кожи. Шуберт (Polymerisate binders for leather finishing. Schubert R.), Austral. Leather J., 1954, **57**, № 8, 136, 138, 140 (англ.)

Обзор по применению водн. эмульсий синтетич. смол для отделки кож. И. Э.

34390. Современные отделочные материалы для верхних обувных кож. Смит (Modern upper finishes and their treatment. Smith W. H.), Australas. Leather Trades Rev., 1954, **50**, № 610, 11—12, 15 (англ.)

Обзор методов отделки кож и методов чистки и отделки верха обуви в обувном произ-ве в зависимости от вида кожи и характера первоначальной отделки. И. Э.

24391. Определение хрома в неиспользованных и отработанных дубильных растворах путем окисления его хлорной кислотой. Дюранд-Эм (Détermination du chrome par l'acide perchlorique dans les liqueurs de chrome du tannage à un bain et dans les bains résiduaires de ce tannage. Durande-Ayme R.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1954, **16**, № 1, 11—13 (франц.)

Предложен быстрый и точный метод определения Cr в дубильных р-рах, основанный на окислении Cr^{3+} в Cr^{6+} хлорной к-той и последующем подометрич. определении Cr^{6+}. Дубильный р-р разбавляют таким образом, чтобы конц-ия Cr_2O_3 составляла 2 *г/л*. Отработанные р-ры анализируют без разбавления. К 10 *мл* анализируемого р-ра в конич. колбе на 250 *мл* добавляют 80—100 *мл* воды, 15 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,83), 4 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,43) и 10 *мл* $HClO_4$ (уд. в. 1,615). Колбу покрывают часовым стеклом и нагревают на небольшом пламени. Затем усиливают нагревание до появления темнооранжевой окраски. Охладив р-р, компенсируют потерю жидкости от испарения добавлением воды и кипятят до полного удаления Cl_2. По достижении отрицательной р-ции с подокрахмальной бумажкой, р-р быстро охлаждают в токе воды, добавляют 5 *мл* 3%-ного KJ и через 2 мин. оттитровывают выделившийся J_2 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. В отличие от ранее применявшегося метода окисления Cr^{3+} Na_2O_2, новый способ пригоден для определения Cr в дубильных р-рах в присутствии маскирующих солей и в отработанных жидкостях, содержащих продукты разрушения белков и соли кальция. Н. П.

24392. Определение основности в хромовых концентратах и дубильных растворах. Ласек, Крассовский (Oznaczanie zasadowosci w brzeczkach i kapielach garbujacych chromowych. Lasek W., Krassowski B.), Przegl. skórzany, 1954, **9**, № 6, Biul. Inst. przemysl. skorzanego, 11—12 (польск.)

Описание методики анализа. Начало см. РЖХим, 1956, 8652. К. З.

24393. О производстве гольевого порошка. Кюнцель, Курт (Über die Herstellung von Hautpulver. Küntzel A., Kurth H. J.), Leder, 1954, **5**, № 10, 237—244 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается вопрос о методах получения однородного гольевого порошка для анализа дубильных материалов по методу фильтрования. Приводятся результаты испытания мельниц различных конструкций для измельчения гольевого порошка, а также метод предварительной обработки сырья для гольевого порошка. Показана возможность получения однородного, тонковолокнистого гольевого порошка с максим. адсорбционной способностью. И. Э.

24394. Некоторые методы испытания красителей и окрасок на коже. Невечежал (Niektóre metody badania barwników i wybarwieńna skórze. Niewieczerzał Bogusław), Przegl. skórzany, 1954, **9**, № 9, 199—200 (польск.)

Рассмотрены следующие методы испытаний: растворимости красителя в воде, стойкости нанесенного на кожу красителя по отношению свету, к истиранию, воде, поту, жирам, формалину и др. Даны практич. указания по некоторым из этих методов. К. З.

24395. Улучшить первичную обработку и консервировку каракульских шкурок. Канцепольский А. С., Каракулеводство и звероводство, 1955, № 1, 62—64

Подробно описаны рациональные приемы первичной обработки и консервирования каракульских шкурок, обеспечивающие их сохранность и высокое качество. И. Э.

24396. Эфедра как дубильное растение. Алюкина Л. С., Изв. АН Каз.ССР, сер. биол., 1955, № 9, 55—64

Излагаются результаты работ по обследованию и изучению полукустарника эфедры как сырья для получения дубильного экстракта. Приводится ботанич. описание 5 видов эфедры. Наиболее перспективными в качестве дубильного сырья оказались виды эфедры: окаймленная (7,15—9,42% дубильных в-в) и хвощевая (4,54—8,38%). С возрастом побегов таннидность их уменьшается. Наибольшая конц-ия дубильных в-в наблюдается в сердцевинной части побега, которая составляет одну треть от всей наземной массы растения. Алкалоиды накапливаются и распределяются аналогично дубильным в-вам. Зеленые побеги, в которых находятся дубильные в-ва и алкалоиды, ежегодно отрастают в период вегетации. И. Э.

24397. Изучение индийских дубителей. Часть I. Кора *Acacia leucophloea*. Рао, Наюдамма, Дас (A survey of the indigenous tanning materials of the Madras state: Part I—White-valem bark (*Acacia leucophloea*), Rao J. Budaga., Nayudamma Y., Das B. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 12, 867—873 (англ.)

Систематическое изучение таннидов коры *Acacia leucophloea*, индийского дубильного сырья, произрастающего в штате Мадрас, проведено для выяснения возможности замены импортируемой коры мимозы. Приведены сравнительные характеристики нескольких индийских корьевых дубителей и коры мимозы: результаты хим. анализов, кривые титрования, содержание слабых к-т и их солей, анализы твердых экстрактов, хим. анализы дубленых кож, микрофотографии кож различного дубления. Хим. природа и дубящие свойства дубителя из *Acacia leucephloea* показали возможность замены им коры мимозы. Высокое содержание таннидов делает это сырье пригодным для получения конц. экстрактов. Описаны методики дубления индийскими дубителями и их смесями при различной подготовке голья. П. Ф.

24398. Возможности оценки синтетических дубителей — заменителей таннидов. I. Рейх, Вингерот (Bewertungsmöglichkeiten synthetischer Austauschgerbstoffe (I), Reich G., Wingenroth R.), Dtsch. Schuh- und Lederzeitschrift, 1955, **9**, № 2, 40—41 (нем.)

Дано критич. обсуждение существующих методов характеристики дубящих свойств синтетич. дубителей—заменителей таннидов и предложено расширить ряд показателей оценки синтанов. Отмечено, что показатели: содержание дубящих и доброкачественность не характеризуют дубящую способность дубителя. При оценке кол-ва минер. в-в, кроме содержания золы, необходимо определять кол-во аммонийных солей. Наряду с определением содержания кальция и железа рекомендуется качеств. проба на окрашивание при добавлении 5%-ного р-ра синтана к коже раститель-

вого дубления. Для обезвреживания соединений железа и кальция в экстрактах полезны комплексноактивные добавки (полифосфаты, амидоуксусная к-та). Для характеристики содержания свободных к-т и буферной емкости р-ров синтанов (показателей, очень важных для регулирования кислотного режима процесса дубления) рекомендуется построение кривых потенциометрич. титрования. П. Ф.

24399. Получение фенольных производных лигносульфоновой кислоты и их дубящие свойства. Часть I. Маршалл, Крижан (The preparation and tanning properties of phenolic derivatives of ligninsulfonic acid. Papt I. Marshall H. Borden, Krizsan Mary), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, **50**, № 2, 85—96 (англ.)

Отсутствие дубящих свойств у лигнина связано с относительно низким содержанием в нем фенольных ОН-групп. Отработанный сульфитный щелок можно конденсировать с фенолами в водн. р-рах при рН 0,7—1,0, что достигается добавлением сильной минер. к-ты или применением катионообменной смолы, работающей в водородном цикле. Последний метод более удобен, так как при этом не нужно удалять к-ту из полученного дубителя. В работе использовался полностью освобожденный от кальция сульфитный щелок. Выход продукта конденсации достигает ~98% от теоретич., если вести р-цию 3,5 часа при 125° и использовать равное кол-во фенола, считая на сухой остаток исходного сульфитного щелока. Полученный при этом продукт конденсации полностью растворим в воде. Продукты р-ции с многоатомными фенолами обладают лучшими дубящими свойствами, что связано с большим кол-вом фенольных ОН-групп, вводимых с единицей веса полифенолов. Однако высокая стоимость последних препятствует их применению. Возможно использование для этих целей смеси крезолов, полученной в качестве побочного продукта при очистке нефти. С. Б.

24400. Клеящие материалы. Зауэр (Klebstoffe. Sauer E.), Chemiker-Ztg., 1954, 78, № 23, 805—808 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Обзор, посвященный клеящим материалам. Приводится общая классификация клеев по хим. составу, описываются методы применения и приготовления глютиновых и казеиновых клеев с указанием последних достижений в этой области. Библ. 28 назв. И. Э.

24401. Объективный метод определения степени прозоленности сырья. Городецкая Р., Шеремет М., Шахназарова М., Вирник Д., Смирнова В., Есакова Р., Мясная индустрия СССР, 1954, № 5, 52—54

Разработан метод определения степени прозоленности сырья, из которого получают желатину (Ж) (кость, сухожилия, шкура). Из исследуемого сырья по разработанной методике выплавляется Ж, содержание которой в р-ре определяется колориметрически по биуретовой р-ции с использованием для этой цели цветомера Ц-3А системы МОСКИП. Установлена зависимость между выплавляемостью Ж и длительностью золения сырья. Разработаны нормы показателей выплавляемости для различных видов сырья, соответствующие наибольшему выходу высших сортов Ж. И. Э.

24402. О скорости застудневания желатиновых растворов, обработанных основными солями хрома. Шкаранда И. Т., Сб. тр. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1954, № 6, 29—34

Изучались скорость застудневания и характеристика студней, получаемых при смешивании р-ров желатины с р-рами основных хромовых солей, в зависимости от т-ры, конц-ии хромовых солей и их основности. Установлено, что скорость застудневания повышается при увеличении кол-ва основных хромовых солей и т-ры застудневания, а также при повышении основности. Прочность выше у студней, полученных при низкой т-ре. И. Э.

24403. Прибор для определения прочности и упругости студней. Шкаранда И. Т., Сб. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1954, № 6, 21—28

Описывается прибор для определения упругих свойств желатиновых студней по методу тангенциального смещения цилиндрич. стержня, вплавленного в студень. По полученным величинам упругих деформаций студней рассчитывается «мгновенный модуль» упругости на сдвиг. Испытания предложенным методом исключают влияние поверхностной пленки студня и размеров сосуда. И. Э.

24404. Опыт применения казеино-формалинового клея в производстве фанеры. Коренев Н. И., Деревообрабат. пром-сть, 1955, № 10, 21—22

Приведены некоторые преимущества казеино-формалинового клея по сравнению с чисто казеиновым. О. М.

24405. Влияние покрытий на клейкость поверхности искусственной кожи из поливинилхлорида. Фрей (Die Wirkung von Schlußstrichen auf die Klebrigkeit bei PVC-Kunstleder. Frey H. E.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 337—340 (нем.)

Для устранения клейкости поверхности искусств. кожи из пластифицированного поливинилхлорида ее покрывают различными составами: пастами из поливинилхлорида с малым содержанием пластификаторов, р-рами полиметакрилатов, смесями указанных составов, полиуретанами или полиамидами. Разработан метод определения клейкости поверхности, основанный на измерении веса пристающих к поверхности мелких стеклянных шариков. Клейкость определяют в процентах от клейкости эталонного образца. Приведено подробное описание прибора, порядок проведения испытаний и результаты испытаний при различных составах покрытий для устранения клейкости поверхности. Е. Х.

24406 П. Метод дубления (Procédé de tannage) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1067873, 21.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 989 (франц.)]

В качестве дубителей применяют амфотерные ароматич. соединения в форме растворимых в воде солей, имеющих кислую р-цию. Эти соединения содержат в качестве катиона аминогруппу, а в качестве аниона — фенольный гидроксил, причем последний должен содержаться в избытке по отношению к катионным группам. Дубление ведут таким образом, чтобы кислотность дубильного сока понижалась к концу процесса. Понижение кислотности до оптим. значения рН достигается нейтр-цией щелочами. Е. Л.

24407 П. Метод дубления (Tanning process) [Henkel und Cie, G. m. b. H.] Австрал. пат. 161018, 24.02.55

Метод дубления состоит в применении эфира хлоруксусной к-ты и гидроксилсодержащего соединения с алкильной группой, имеющей 8—25 атомов С. И. Э.

24408 П. Поверхностная обработка кожзаменителя. Эванс, Хогг (Surface treatment of leathercloth. Evans T. R., Hoog W. H.) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 721303, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 154 (англ.)]

Для предупреждения старения кожзаменитель с тисненой поверхностью из виниловой смолы обрабатывается гелем, состоящим из полимера или сополимера винилхлорида, летучего сложного эфира жирной к-ты не более чем с 5 атомами С и (при необходимости) нерастворимого пигмента. После обработки эфир (бутилацетат) почти полностью удаляется, вызывая очень малое набухание материала. Б. К.

24409 П. Состав для импрегнирования и дезинфицирования стелек. Балез (Produit pour l'imprégnation et la désinfection des semelles intérieures de chaussures. Baslez L.). Франц. пат. 1041898, 27.10.53 [Leder, 1955, 6, № 1, 19 (нем.)]

Каждая стелька пропитывается 5 *мл* р-ра следующего состава: 100 *л* воды, 2 *кг* гексаметилентетрамина, 24 *кг* формальдегида (100%-ного) и 150 *г* четвертичного аммониевого соединения, напр., бромистого лаурилдиметилбензиламмония или бромистого цетилдиметилциклогексаноламмония. И. Э.

24410 П. Продукт конденсации, обладающий дубящими свойствами, и метод его получения (Produits de condensation á action tannante et leur procédé de préparation) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1067776, 18.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 989 (франц.)]

Конденсируют в кислой среде с формальдегидом дифенилсульфокислоту, 4,4'-диоксидифенилсульфон или продукты его конденсации с формальдегидом в щел. среде и по крайней мере одну алкилбензолсульфокислоту, содержащую в ядре не менее 2 подвижных атома водорода. И. Э.

24411 П. Усовершенствования методов экстрагирования желатины. Гароно, Креймер, Стейгман (Perfectionements aux procédés d'extraction de la gélatine. Garono Louis E., Kramer Franklin, Steigmann Albert E.) [General Foods Corp.]. Франц. пат. 1062051, 20.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 492 (франц.)]

Исходный материал обрабатывают к-тами и вместе с горячей водой пропускают через экстрактор. При этом вода должна циркулировать через материал таким образом, чтобы желатина экстрагировалась более или менее полно. Обработку к-тами производят с таким расчетом, чтобы pH выходящего из экстрактора р-ра желатины был 2,—3,5. Затем его повышают по крайней мере до 4, чтобы устранить разрушающее влияние к-ты. Е. Л.

24412 П. Клей для производства фанеры. Россиньоль (Colle destinée notamment à la fabrication de contreplaqués. Rossignol J. L.). Франц. пат. 1073616, 28.09.54 [Chimie et industrie 1955, **73**, № 6, 1204 (франц.)]

В клей на основе казеина или другого белка, напр. альбумина, добавляют цианамид кальция. И. Э.

24413 П. Способ получения искусственной кожи. Шпиккер (Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Spiecker Wilhelm) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 884489, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1393—1394 (нем.)]

Искусственная кожа получается пропиткой бумажной или текстильной волокнистой массы эмульсиями полимеров 2-хлор-1,3-бутадиена или 2-ацил-1,3-бутадиена. Пропитанная и высушенная волокнистая масса в течение определенного времени нагревается под давлением в разогретом плиточном прессе или путем многократного пропуска через нагретые валки каландра. Полученные таким образом пластины можно склеивать для получения толстой искусств. кожи. С. Б.

См. также: 22581, 22795, 23911, 24167, 24168; 7357Бх, 8249Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

24414 П. Приготовление радиоактивных изотопов. Данкан (Preparation of radioaktive isotopes. Duncan J. F.) [Minister of Supply]. Англ. пат. 702170, 13.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 559 (англ.)]

Ионит (сульфированная смола или пермутит), заряженный желаемым металлом (Cu, Hg, Zn, La или Fe), после облучения нейтронами с целью получения радиоактивного изотопа элемента промывают неводн. р-ром комплексообразователя для данного металла (р-р дитизона в $CHCl_3$). При этом вымываются несвязанные атомы металла, выбитые из ионообменного положения. В. Ш.

24415 П. Катализатор. Гудри (Catalytic units, Houdry E. J.), Англ. пат. 690825, 29.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3769 (нем.)]

Для получения катализатора, ускоряющего р-ции окисления, (преимущественно горение топлива, напр., в моторах), инертный фарфоровый носитель погружением в соответствующие р-ры покрывают сначала пленкой активированных Al_2O_3, MgO и ThO_2 (до 3 *мг/см*^{2}), а затем металлами или их окислами, обладающими каталитич. свойствами (Pt, Ag, Cr, Cu, Pd), в кол-вах от 5 до 30 вес. %. Инертным носителем может служить, напр. прокаленная при высоких т-рах и не обладающая каталитич. свойствами Al_2O_3, которая должна быть покрыта пленкой Al_2O_3, неподвергающейся воздействию высоких т-р. Н. С.

14416 П. Способ регенерации катализатора для реакции соединения кислорода с водородом. Хаммар (Sätt att regenerera en syres bindning vid väte passkyndande katalysator. Hammar C. G. B.) [Svenska Skifferolje AB.]. Швед. пат. 148332, 4.01.55

Катализатор, с помощью которого удаляют O_2 из неочищ. газа (содержащего H_2, H_2S и O_2), очищают от выделившейся на нем S и регенерируют газом, содержащим H_2, причем конц-ия O_2 в этом газе должна быть значительно ниже крит. для данного катализатора (под крит. понимается конц-ия, при которой в единицу времени окислением H_2S образуется столько S, сколько ее удаляется в виде паров и восстанавливается H_2). К. Г.

24417 П. Производство катализаторов сферической формы. Патю-Лабур (Production de corps sphériques à fonction catalytique. Pathus-Labour). Франц. пат. 1072632, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 2, 312 (франц.)]

Порошкообразный или гелеобразный материал (носитель) смешивают с водн. р-ром соли альгиновой к-ты, причем получается вязкое в-во, способное образовывать капли. При взаимодействии этой смеси с в-вом, осаждающим альгиновую соль, получают шарики, которые после сушки могут выдержать дальнейшую обработку, напр. прокаливание. Г. Р.

24418 П. Метод повышения стабильности и твердости катализатора. Штеттер (Procédé pour augmenter la solidité et la stabilité de corps catalytiques. Stetter G.). Франц. пат. 1056156, 24.02.54 [Chem. Zbl.,1955, **126**, № 13, 2975 (нем.)]

В тех случаях, когда каталитич. свойства уменьшаются из-за монокристалличности катализатора предлагаются катализаторы, состоящие из монокристаллич. ядра, покрытого поликристаллич. слоем того же или другого в-ва. Пример: вольфрамовый монокристалл покрывают поликристаллич. Pt или сплавом Pt и Rh. Э. К.

24419 П. Способ получения силикагеля. Миллер (Method of making silica gel. Miller E. B.). Англ. пат. 692760, 10.06.53

Смешивают р-ры к-ты и силиката Na; полученный гидрозоль (слой высотой ⩽12,7 *мм*) предварительно подогревают для образования гидрогеля и повышают т-ру последнего до 88—93° причем испаряется вода в кол-ве, равном 25—50% первоначального веса гидрозоля. Гидрогель нарезают небольшими кусочками,

напр. кубиками 12,7 *мм*, которые промывают при 66° H_2O до удаления 25—55% соли Na, высушивают при 150—180° до содержания H_2O 50—55%, тщательно промывают при 80° H_2O, сменяя ее несколько раз, для полного удаления оставшейся соли и высушивают окончательно до содержания H_2O ~6%. Предварительную сушку возможно производить в течение 0,5—1,5 часа при 120—180° циркулирующим воздухом, насыщ. влагой. Г. Р.

24420 П. Метод получения люминесцентных веществ. Уэлс (Verfahren zur Herstellung von Leuchtstoffen. Wells Robert Stirling) [British Thomson-Houston Co. Ltd]. Пат. ФРГ 920863, 2.12.54 [Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 1, Pl. (нем.)]

Люминесцентные в-ва, содержащие в качестве основных составных частей Mg, As, O, Mn и иногда F, получают из смеси ($MgO + MgO_2$), As_2O_5, $Mn(NO_3)_2$ и F-соединения нагревом >1100° в условиях, препятствующих восстановлению. Свечение — красное. А. М.

24421 П. Люминесцентный состав. Крегер, Хогенстратен (Luminescent material. Kröger Ferdinand Anne, Hoogenstraten Willy) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2714581, 2.08.55

Для повышения выхода свечения безактиваторного силиката Zn, в котором Zn можно заместить на Be до 20 мол. %, вводятся активаторы Al или Ga в конц-ии от 1 до 300 атомов на 1000 атомов Zn + Be. Светящийся состав готовят смешением 488 *г* ZnO (или 448 *г* ZnO + 12,5 *г* BeO) с 185 *г* SiO_2 (безводн.) и 60 *мл* 1 *М* р-ра $Al(NO_3)_3$ или $Ga(NO_3)_3$. Высушенную смесь прогревают 2 часа при 400°, размалывают и прокаливают 2 часа при 1200° на воздухе или в среде восстановительных газов ($H_2 + N_2 + H_2O$ для силиката Zn и $H_2 + N_2$ для силиката Zn + Be). Возбуждение коротковолновым УФ-светом, рентгеновскими лучами или электронами вызывает свечение люминофоров длины волн от 3000 до 5000 А Б. Г.

24422 П. Люминесцентный состав. Залм, Бомгард (Luminescent material. Zalm Pieter, Boomgaard Jan van den) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2717244, 6.09.55

Предложены смешанные фосфато-силикаты Zn, активированные Mn, при возбуждении УФ-светом, рентгеновскими лучами или электронами дающие желто-оранжевое свечение с максимумом 6000—6200 А, с общей ф-лой соединения: $a\,ZnO \cdot bSiO_2 \cdot c\,P_2O_5 \cdot d\,MnO$, где $a:b$ от 2,2 : 1 до 1:1; $d:a$ от 1 : 200 до 1 : 5 и $c:a$ от 1 : 400 до 1 : 10. Шихту готовят смешением р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ с окислами, нитратами или карбонатами в шаровой мельнице, сушат при 100°, тщательно перемешивают и прокаливают при 800° в течение 1,5 час. в атмосфере $H_2O + H_2$. Напр., для получения люминофора (с $a:b = 1:1$; $d:a = 1:40$; $c:a = 3:200$) смешивают 2,03 *г* ZnO с 0,75 *г* SiO_2, 0,15 *г* $MnSiO_3$ и 0,15 *г* $(NH_4)_2HPO_4$. Для получения люминофора с $a:b = 1,2:1$, $d:a = c:a = 1:150$ смешивают 9,75 *г* ZnO с 6 *г* SiO_2, 0,22 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ и 0,1 *г* $MnCO_3$. Для люминофора с $a:b = 2,15:1$; $d:a = c:a = 1:30$ берут 17,5 *г* ZnO, 6 *г* SiO_2, 1,9 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ и 0,825 *г* $MnCO_3$. Для люминофора с $a:b = 3:2$, $d:a = 1:60$ и $c:a = 1:80$ берут 12,2 *г* ZnO, 6 *г* SiO_2, 0,5 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ и 0,285 *г* $MnCO_3$. Все люминофоры имеют близкий спектральный состав излучения. Б. Г.

24423 П. Люминесцентный продукт, активированный германием. Батлер (Produit phosphorescent activé au germanium. Butler Keith H.) [Sylvania Electric Products, Inc.]. Франц. пат. 1052058, 21.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 944 (франц.)]

Патентуется активированный Ge фосфат щел.-зем. металла, в котором отношение числа *г-атомов* Ca к числу *г-ионов* $(PO_4)^{3-}$ ниже, чем в ортофосфате. Содержание Ge находится в пределах 0,002—0,20 *г-атомов* на *г-моль* PO_4^{3-}. Э. М.

24424 П. Метод получения люминесцентных составов на основе смеси окись магния-окись титана. Тиде (Verfahren zur Herstellung von Luminophoren auf Magnesiumoxyd-Titanoxyd-Grundlage. Tiede Erich) [Patent-Teuhand — Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.]. Пат. ФРГ 891311, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 463 (нем.)]

Смесь одинаковых весовых частей MgO и TiO_2 прокаливается в присутствии активатора (Mn) при т-ре ~1200°. Mn берется в кол-ве 0,08—1,92 (лучше 0,5) *мг* на каждый *г* смеси MgO-TiO_2. Прибавлением флюса можно снизить т-ру прокаливания до 900°. Люминесцирующие керамич. массы получаются прокаливанием исходной смеси (после формования) при т-ре 1500°. А. М.

24425 П. Получение светящегося экрана нанесением люминофора на стекло. Хашли (Fluorescent screen of a phosphor in glass and method for producing same. Hushley Walter J.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2689188, 14.09.54

На пластинку кальций-натриевого стекла наносят смесь примерно равных кол-в ZnS и специального стекла состава (в %): Si 20, Al 3, Mg 2, B_2O_3 65, Li_2O 2, Na_2O 5 и K_2O 3. Пластинка со смесью нагревается при 680° ~30 мин. А. К.

24426 П. Способ производства люминесцентного экрана и состава. Маркоский (Method for producing a fluorescent screen and product. Markoski John A.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2704726, 22.03.55

Взвешенные в воде частицы светящегося состава (ZnS или ZnS + CdS) покрывают очень тонким слоем $ZnSiO_3$, взятом в кол-ве 0,04—0,13% от веса состава, а затем очень тонким слоем $Zn_3(PO_4)_2$. После этого частицы осаждают на экран. Е. Б.

24427 П. Получение люминесцентных экранов осаждением материала из жидких суспензий. Бруэр, Стэнли, Пьюлстон (Production of fluorescent screens by settling materials from liquid suspensions. Brewer Leslie Herculean, Stanley Vincent Arthur, Puleston Ronald) [Electric and Musical Industries, Ltd]. Пат. США 2684306, 20.07.54

Приготавливают жидкую суспензию $MgSiO_3$ и люминофора смешением тонкоизмельченных частиц люминофора с р-рами силиката и $MgSO_4$. Из этой суспензии частицы осаждают на подложку. О. А.

24428 П. Производство люминесцентных экранов. (Process of forming luminescent screens). Англ. пат. 712232, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, i218 (англ.)]

Пластинка экрана (напр., для электронной трубки) погружается в водн. р-р соли органич. к-ты и щел.-зем. металла, напр. $Ba(CH_3COO)_2$, затем в этот р-р добавляется водн. р-р калиевого жидкого стекла, содержащий суспендированный люминесцентный материал. Для осаждения материала пластинку выдерживают в р-ре ~12 мин., затем р-р декантируют, а экран сушат в токе O_2 при 60°. В. Д.

24429 П. Электролюминесцирующие устройства. Бейт, Боутелл, Дженкинс, Майлс (Electroluminescent devices. Bate H. C., Bowtell J. N., Jenkins H. G., Miles E. C.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 717169, 717170, 717171, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 570 (англ.)]

(А) Пространство между двумя проводящими пластинами заполняют твердой изолирующей средой, состоящей из люминесцирующего в-ва и изолятора, причем люминесцирующее в-во прилегает к поверхности одной из пластин и отделяется от другой изолирующим в-вом. (В). Одну из проводящих стеклянных пластин покрывают непрозрачным слоем металла (Al) распылением расплава (С). На внутреннюю выдутую поверхность стеклянного шара наносят сначала прозрачное проводящее покрытие, затем слой изолятора с люминесцирующим в-вом и затем второе проводящее покрытие. Б. Г.

24430 П. Светящиеся знаки. Ш о у (Luminous signs. S h a w C. K.), Англ. пат. 723967, 16.02.55 [Paint. Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2948, 998 (англ.)]

Наиболее контрастные светящиеся знаки готовят напылением светящихся пигментов на прокрашенную алюминиевой краской основу. Части знака, которые не должны быть видны, закрашивают черной краской. Знак освещают ртутной лампой. Б. Г.

24431 П. Быстрое серебрение неметаллических деталей Гиймино (Formule pour l'argenture rapide de toutes pièces ou surfaces non métalliques. G u i l l e m i n o t P. J. B. V. L.). Франц. пат. 1033835, 16.07.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 913 (франц.)]

На поверхность детали, подлежащей серебрению, одновременно наносят методом распыления два р-ра, содержащие: 1) $AgNO_3$ 18 *г*, NaOH 8 *г*, NH_4OH 60 *см*^{3}, H_2O 1 *л*; 2) $C_6H_{10}O_5$ 30 *г*, H_2SO_4 1,5 *г*; C_2H_4O 17 *см*^{3}, H_2O 1 *л*. Я. М.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

24432. Коррозия и защита от нее. М о л е р (Korrosion und Korrosionsschutz. M o h l e r H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **21**, № 6, 204—206 (нем.; рез. франц.)

Краткий обзор докладов, заслушанных на сессии по коррозии металлов и защите от нее в 1954 г. во Франкфурте на Майне. Е. З.

24433. Секция коррозии в Британской ассоциации по изучению железа и стали. Г и б б о н с (The Corrosion Section of the British Iron and Steel Research Association. G i b b o n s K. H.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 7, 209—212 (англ.)

Обзор основных организационных принципов работы секции коррозии в Британской ассоциации по изучению железа и стали.

24434. Коррозия и защита железа и стали. Часть 2. Б р а й с о н (The corrosion and protection of iron and steel. Part 2. B r y s o n H. C o u r t n e y), Builder (Adelaide), 1954, **31**, № 14, 9—11, 27 (англ.)

Часть 1 см. РЖХим, 1955, 42065.

24435. Микроскопические формы ржавчины. А к к е р м а н (Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes IV. A c k e r m a n n A d o l f), Kolloid-Z., 1954, **137**, № 1, 20—24 (нем.)

Микроскопическое исследование процесса образования ржавчины на пластинках Fe толщиной 0,12 *мм* в дистилл. воде показало, что ржавчина имеет посредине углубление диам. ~0,01—0,02 *мм*. При осторожном снятии продуктов коррозии было установлено, что разрушение пластинки происходит только в местах нахождения кратеров. Непосредственно под слоем ржавчины пластинка оставалась блестящей. Подобное явление наблюдалось только на образцах крупнокристаллич. Fe. Образцы, имеющие мелкокристаллич. строение покрывались ржавчиной равномерно. Ю. П.

24436. Смачиваемость твердых поверхностей и замедление коррозии. Б о л о н ь е з и, Ф е л л о н и (La mouillabilité des surfaces solides et l'inhibition de la corrosion. B o l o g n e s i G. P., F e l l o n i L., M l l e), Corros. et anti-corros., 1955, **3**, № 4, 167—171 (франц.)

Рассматривается влияние смачивающих в-в на коррозию металлов в жидких средах в присутствии замедлителей коррозии. Указывается, что скорость коррозии металла зависит, с одной стороны, от отрицательного катализа растворения, вызванного самим замедлителем и, с другой стороны, от смачиваемости поверхностей, обусловленной состоянием поверхности металла и поверхностноактивными свойствами жидкости. Степень чистоты металла играет при этом первостепенную роль, так как наличие примесей, обусловливающих изменение металлич. решетки или образование местных гальванич. элементов, вызывает изменение смачиваемости поверхности и тем самым облегчает или затрудняет доступ коррозионного агента к различным участкам поверхности. Наличие смачивающих в-в изменяет распределение местных гальванич. пар и по-разному сказывается на скорости растворения металла. Я. М.

24437. Условия для эффективной борьбы с морскими загрязнениями с помощью токсических веществ. К а л л а м (Conditions d'efficacité des toxiques itilisés contre les salissures marines. C a l l a m e B e r n a r d), Corros. et anti-corros, 1955, **3**, № 3, 107—112 (франц.)

Рассмотрены причины биологич. коррозии в морской среде и условия применения токсич. в-в (ТВ) для борьбы с морскими организмами. Действие ТВ определяется их специфичностью, конц-ией и способом применения. Среди неорганич. ТВ наиболее эффективными являются в-ва, содержащие Cu и Hg. Примесь As понижает их токсич. действие, соли Pb и Zn мало эффективны. Из органич. ТВ наилучшие результаты показывают мышьяковистые соединения, производные тиокарбаминовой к-ты, тиомочевины, ртутнофеноловые соединения. Эффективность действия ТВ определяется также их конц-ией, продолжительностью экспозиции и способностью выщелачиваться морской водой из защитных лакокрасочных покрытий; последнее зависит от т-ры воды, степени ее солености и значений pH. С. Я.

24438. Бактериальное воздействие на подземные трубопроводы — серьезная причина быстрой коррозии. Часть 2. Д ь ю б е р (Bacterial attack on buried piping regarded as serious cause of rapid corrosion. Part 2. D e u b e r C a r l G.), Gas J., 1953, **178**, № 3, 23, 40 (англ.)

Рассматриваются методы определения биокоррозии и факторы, влияющие на скорость данного коррозионного процесса. Отмечается, что отличительными факторами для биокоррозии являются кислотность и восстановительная емкость почвы, и что развитие сульфатовосстанавливающих бактерий наиболее успешно протекает в нейтр. или близких к нейтр. почвам. Указывается также, что наличие в почве железа благоприятствует развитию бактерий. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 5724. В. П.

24439. Водородные пузыри в газопроводах и меры их предотвращения. П а р е д е с, М а й з (Hydrogen blisters in gas transmission lines and preventive

methods. Paredes Felipe, Mize W. W.), Pipe Line News, 1955, **27**, № 1, 42, 44—47, 50—53 (англ.)

Иногда в связи с наличием в составе газа CO_2, H_2S и влаги коррозия газопровода идет с водородной деполяризацией. Атомарный водород проникает вглубь металла, и в местах неплотностей образуются водородные пузыри, являющиеся причиной разрушений газопроводов. Наблюдавшиеся трещины имели правильную синусоидальную форму и распространялись в длину до 600 *мм*. Добавка к газу органич. замедлителя коррозии предотвратила образование пузырей, что, очевидно, объясняется резким замедлением процесса коррозии. Другим методом борьбы с рассматриваемым явлением на основании опыта нефтеперегонной пром-сти может служить применение аустенитных нержавеющих сталей, а также замедлителей коррозии полисульфидного типа. Н. Л.

24440. **Межкристаллитное растрескивание металлов.** Кришнан, Гринвуд (Intercrystalline cracking of metals. Krishnan A. A., Greenwood J. Neill), J. Iron and Steel Inst. 1954, **176**, № 3, 267—269 (англ.)

Помимо образования трещин при статич. испытаниях на растяжение или при испытаниях на усталость в местах конц-ии дырок в кристаллич. решетке в двухфазных сплавах необходимо учитывать и поверхностное натяжение между этими фазами. Отмечается, что только в случае растрескивания двухфазных сплавов в напряженном состоянии при контактировании с жидкими металлами поверхностное натяжение должно играть существенную роль. И. Л.

24441. **Сопротивляемость коррозии сплавов легких металлов.** Джудичи (Resistenza alla corrosione delle leghe leggere. Giudici E.), Elettrificazione, 1955, № 8, Elettrochimica, 68—69 (итал.)

Электрохимическая коррозия сплавов легких металлов наблюдается в основном в тех случаях, когда компоненты, входящие в состав Al-сплава, не образуют твердых р-ров, а выделяются в виде отдельных фаз, напр. Si, или интерметаллич. соединения $CuAl_2$. Примеси Mg, Sb, Bi, Mn и хим. соединение Mg_2Si не влияют на коррозионную стойкость технич. Al, содержащего 99,3% Al. Не влияют также на Al 99,3%-ной чистоты Si, Ti и Fe, если они присутствуют в малых кол-вах. Однако все эти примеси влияют отрицательно на коррозионную стойкость сверхчистого Al. Cu и Zn даже в небольших кол-вах значительно уменьшают коррозионную стойкость Al и его сплавов. Н. Д.

24442. **Морская коррозия металлов.** Сейфер А. Л., Природа, 1955, № 12, 78—79

24443. **Обесцинкование латуней в морских условиях.** Кенуорти, О'Дрисколл (Dezincification of brasses in marine environments. Kenworthy L., O'Driscoll W. G.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 8, 247—249 (англ.)

Рассматриваются вопросы обесцинкования латуней (ОЛ), влияние внешних условий на ОЛ, строение латуни и влияние добавок других элементов на ОЛ. Обращено особое внимание на ускорение ОЛ при уменьшении доступа кислорода к поверхности металла, при повышении т-ры, при контакте с металлом, катодным по отношению к латуни, и при наличии в среде хлор-ионов. Двухфазное строение ($\alpha + \beta$) более склонно к ОЛ, чем α-фаза. As, Sb, P, как легирующие элементы, замедляют ОЛ; присадка Ni и Al, повидимому, не оказывает влияния на этот процесс, а Fe, Bi и Mn являются с этой точки зрения вредными. И. Л.

24444. **Выбор материалов для нефтеперерабатывающей промышленности.** Пасквалини (Le choix des matériaux dans l'industrie du raffinage du pétrole. Pasqualini J.), Ingrs et techniciens, 1953, nov., № 60, 35, 37, 39, 41, 43 (франц.)

Для труб теплообменников рекомендуется сталь с 25% Cr и 20 или 12% Ni. Для прочей аппаратуры нефтеперерабатывающих з-дов применяют сталь в 4—6% Cr; эта же сталь с 0,5% Mo пригодна для тарелок и колпачков ректификационных колонн. При сильной коррозии следует применить сталь 18-8 с 3% Mo или монель-металл. Для реакторов риформинга с успехом применена сталь, содержащая 2,25% Cr и 1% Mo или 4—6% Cr и 0,5% Mo. Однако бо́льшая часть аппаратуры, не подвергающейся интенсивной коррозии, может быть изготовлена из углеродистой стали (УС) с небольшим содержанием Cr и Mo. Стойкость сталей к коррозии возрастает в следующем порядке: УС с 0,5% Mo → УС с 1% Cr и 0,5% Mo → УС с 1,25% Cr и 0,5% Mo → УС с 2,25% Cr и 1% Mo → УС с 5% Cr и 0,5% Mo. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 2729. К. Г.

24445. **Вопросы коррозии хлорной водой.** Типл (Chlorine dioxide generation — a «high brightness» corrosion problem. Teeple H. O.), Corrosion, 1955, **11**, № 8, 17 (англ.)

Приведены данные по коррозионной стойкости металлич. материалов в агрессивных средах, содержащих CH_3OH, H_2SO_3, H_2SO_4, хлорную воду и Cl_2 и используемых для отбелки в бумажной пром-сти. Удовлетворительной стойкостью обладают дурихлор, хэстеллой C и хлоримет 3. Аустенитная и ферритная нержавеющая стали, бронза, монель, инконель и Al в этих условиях непригодны. А. Ш.

24446. **Обзор причин, вызывающих коррозию варочных котлов заводов сульфатной целлюлозы.** Паркер (A review of digester corrosion causes. Parker W. B.), Tappi, 1955, **38**, № 5, 261—264 (англ.)

Рассматривается влияние следующих факторов: качество стали, из которой изготовляются котлы, хим. состав щелоков, циркуляция щелоков, обработка паром, температурный перепад и пр. И. Л.

24447. **Лабораторное исследование коррозии варочных котлов в производстве целлюлозы.** Хаслер (A laboratory approach to the study of digester corrosion. Hassler John W.), Tappi, 1955, **38**, № 5, 265—274 (англ.)

Коррозионные испытания в лабор. условиях стальных образцов (содержание C — 0,15%) показывают на возможность уменьшения коррозии путем подбора соответствующих эксплуатационных условий. Коррозия стали резко уменьшается, если полисульфиды составляют основную часть сульфидных соединений в р-ре. Небольшие конц-ии полисульфидов оказывают меньший эффект в отношении уменьшения скорости коррозии, в в некоторых случаях могут привести к резкому ее усилению. Водород в момент выделения сильно активирует поверхность стали. Щелока очень активны в коррозионном отношении. Снижению коррозии способствует разбавление щелока в результате конденсации острого пара, И. Л.

24448. **Коррозионно- и кислотостойкие материалы, применяемые на отделочных фабриках.** Матушек (Nichtrostende und säurefeste Werkstoffe in Ausrüstungsbetrieben. Matuscheck E.), Textil-Prasix, 1955, **10**, № 2, 182—187 (нем., рез. англ., франц., исп.)

Рассматривается структура, хим. состав, коррозионно- и кислотостойкость, а также приводится характеристика некоторых материалов, применяемых на отделочных ф-ках. П. Ф.

24449. **Коррозия внутренней поверхности танкеров.** Бомбара (Corrosione interna delle navi petroliere. Bombara Giuseppe), Rivoluzione industr., 1954, **2**, № 7-8, 75—81 (итал.)

Борьба с коррозией внутренней поверхности танкеров производилась различными способами (С). Физ. С: защитная окраска смолами, конструктивные изменения — добавление боковых балок, усиливающих листов и боковых подставок палубы и бортов, утолщение верхней части конструкции танкеров, применение спец. металлов и сплавов (Ni, Cu-стали). Электрохимич. С: удаление кислорода и влаги из трюма, увеличение pH, катодная защита. Одновременное применение этих способов значительно увеличило срок службы танкеров и дало 5-кратную экономию. Е. Л.

24450. Изучение коррозии аппаратуры отбельных цехов, применяющих двуокись хлора. Тип л, Адамс (A corrosion study in a chlorine dioxide pulp bleaching plant. Teeple H. O., Adams R. L., Jr), Tappi, 1955, **38**, № 1, 44—48 (англ.)

Изучение коррозионной стойкости различных металлов и сплавов в условиях произ-ва ClO_2 и отбелки показало, что в указанных агрессивных условиях совершенно стоек Та и дурихлор (3% Mo, 14,5% Si, остальное Fe). Последний обладает плохими механич. свойствами. Дюрайрон (14,5% Si остальное Fe) показал малую стойкость при столь же низких механич. характеристиках, как и дурихлор. Литой хэстэллой С (в %: Ni 55, Cr 16, Mo 17, Si до 1, Fe 6 и W 4) и хлоримет 3 (Ni 60, Cr 18, Mo 18 и Fe 3) имеют промежуточную коррозионную стойкость (причем наблюдается значительный разброс данных по потере веса) и поэтому находят ограниченное применение. Сплав — R-55 (Ni 52, Cr 23, Mo 4, Cu 4, Si до 4, Fe 10 и W 2), обладая преимуществом в механич. свойствах, имеет, повидимому, хорошую стойкость. Стойкость х. ч. Pb сильно колеблется в различных условиях; учитывая еще его малую прочность, можно ожидать лишь ограниченное применение Pb. Нержавеющая сталь типа 316 (Ni 11, Cr 17, Mo 2,5, Si до 1, остальное Fe) и дюримет 20 (Ni 29, Cr 19, Mo 3, Cu 4, Si 1, остальное Fe) не могут быть рекомендованы, так как обнаруживают значительные потери в весе, а иногда местную коррозию и межкристаллитное разрушение. Полностью непригодны для использования нержавеющие стали типа 304 (Ni 10, Cr 19, Si до 1, остальное Fe) и 430 (Cr 16, Si до 1, остальное Fe), Ni, монель, инконель и литейная бронза (Cu 88, Zn 10, Sn 2). Л. Г.

24451. Коррозия медной проволоки. Стенхаудт (La corrosion du fil de cuivre. Steenhoudt K.), Toute radio, 1955, № 198, 287—288 (франц.)

Указывается, что появление зеленых пятен на катушках возбуждения, трансформаторах, различных деталях радиоприемников вызвано коррозией Cu с образованием $CuCO_3$ и CuO вследствие воздействия на Cu влаги и CO_2 атмосферы, благодаря дефектам в эмалевом покрытии. При работе радиоприемника катушки разогреваются до ~40°, когда продукты коррозии, возникающие первоначально на верхнем слое витков, выделяют O_2 и CO_2 в кол-вах, достаточных для нарушения целостности соседнего слоя эмали, и таким образом коррозия распространяется вглубь намотки и приводит ее в негодность. Для предотвращения указанного явления рекомендуется предварительная сушка катушек и их пропитка нейтр. парафином или красками под вакуумом, исключающими попадание следов влаги, а также применение качеств., хорошо сцепляющихся термостойких эмалей. Пайку выходящих концов рекомендуется производить без применения $ZnCl_2$. Я. М.

24452. Кабели, бронированные алюминием. Крофт (Aluminum sheathed cables. Croft P. J.), Wire Prod., 1953, **28**, № 7, 682—687, 725 (англ.)

Описан способ изготовления и характеристика бронированных Al-кабелей, обладающих большой прочностью. Применявшийся для этой цели Pb имеет недостаточную механич. прочность и наличие крипа. Большое значение для произ-ва кабелей имеет т-ра, при которой возможно выдавливание подогретой брони на кабельный сердечник. Указывается, что хотя для Al технология произ-ва более удобна, однако еще не все трудности разрешены. Существующие машины позволяют изготовлять кабели длиной 305—366 *м* и диам. 5,08 *см*. До настоящего времени в Англии, Германии, США и Канаде изготовлено ~6000 *км* Al-кабеля. Подробно перечисляются среды, совершенно безопасные в коррозионном отношении для Al, среды, вызывающие небольшое поверхностное разрушение без серьезных повреждений, и среды особенно опасные для Al. В. П.

24453. Результаты испытания коррозионной стойкости алюминия. Уолтон, Спроулс, Нок (Tests show — Corrosion resistance of aluminium. Walton C. J., Sprowls D. O., Nock J. A., Jr), Light Metal Age, 1953, **11**, № 7—8, 18—19, 22, 28 (англ.)

Испытания Al-сплавов в условиях воздействия океанской и промышленной атмосферы показали, что сплавы 3S (1,2% Mn), 4S (1,2% Mn, 1% Mg), 52S (2,5% Mg, 0,25% Cr) и 50S (1,4% Mg), а также сплавы Al с Mg и Si (61S, 62S, 63S), обладают высокой коррозионной стойкостью. Сплавы 14S, 17S и 24S, содержащие значительные кол-ва Cu, а также сплав 75S, содержащий значительные кол-ва Zn, Mn и Cu, требуют защиты от коррозии. Сплавы, плакированные Al или соответствующим коррозионностойким Al-сплавом, хорошо защищены от коррозии. Литые Al-сплавы по своей коррозионной стойкости в ряде сред мало отличаются друг от друга. Только в очень агрессивных условиях наблюдается такое различие. Сплавы с высоким содержанием Cu обладают пониженной коррозионной стойкостью. И. Л.

24454. Коррозионно-химическое поведение цветных металлов в растворах фторидов и кислых фторидов щелочных металлов. Кёлер (Das korrosionschemische Verhalten der Nichteisenmetalle gegenüber Alkalimono- und Alkalihydrogenfluoride. Köhler W.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 10, 478—486 (нем.; рез. англ., франц.)

Опытные данные по хим. стойкости различных цветных металлов и сплавов: латуни, Cd, Sn, Zn, Pb, Al, Al- и Mg-сплавов в щел. р-рах фтористых соединений (KF, KF·HF, NaF, $(NH_4)F$, $(NH_4)F\cdot HF$) в условиях меняющихся конц-ий и т-р. Приводится подробное описание методики испытаний; результаты испытаний иллюстрированы фотографиями и обобщены в виде таблиц. П. Ф.

24455. Защита металлических конструкций от коррозии. Колон (Protection anticorrosive des constructions métalliques. Colomb P.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 5, 82—85 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 50937.

24456. Защитные покрытия. Кёрнер (Pokrycia ochronne. Körner K.), Techn. lotnicza, 1955, **10**, № 5, 142—144 (польск.)

Описаны методы получения защитных покрытий, свойства и рекомендации по выбору покрытия в зависимости от назначения и условий эксплуатации изделий. В. Л.

24457. Выбор защитных покрытий для металлов. Кемпбелл (Selecting protective coatings for metals. Campbell John B), Mater. and Methods, 1953, **38**, № 2, 109—124 (англ.)

Рассмотрены типы покрытий, применяемые для защиты Fe, Cu, Zn, Al, Mg и ее сплавов при эксплуатации в различных условиях. Н. О.

24458. Достижения в области подготовительных операций. I. Механическая подготовка: б) обдувка

дробью и песком.— (Developments in preparatory treatments. I. Mechanical: (b) shot and sand blasting.—), Corros. Prevent. and Control., 1955, 2, № 4, 29—32 (англ.)

Статья общего характера по вопросу механич. подготовки и очистки поверхности перед нанесением гальванич. лакокрасочных и металлизационных покрытий. Библ. 8 назв. Е. З.

24459. **Применение трихлорэтилена как обезжиривающего средства в железообрабатывающей промышленности. Зимон** (Trichloräthylen in der eisenverarbeitenden Industrie, seine Haltbarkeit und eventuellen Korrosionseigenschaften. Simon W.), Chem. Technik, 1953, 5, № 8, 440 (нем.)

24460. **Химическая полировка изделий из Cu и ее сплавов. Гилезан** (Lustruirea chimică a pieselor din cupru şi aliajele sale. Ghilezan Aurel), Metalurgia şi constr. mas., 1955, 7, № 6, 86 (рум.)

24461. **Подготовка поверхности при металлизации и сопротивление усталости. Миллер, Брунот** (Surface preparation and fatigue in metal spraying. Miller R. C., Jr, Brunot A. W.), Electroplat. and Metal Finish., 1954, 7, № 10, 393, 395—397 (англ.)

Для установления влияния способа подготовки поверхности перед металлизацией на предел усталости (ПУ)испытывались образцы стали AISI-4142,содержащей (в %): CO, 40, Mn 0,75, Mo 0,15, Cr 0,80, Si 0,20, Пределы прочности, текучести и удлинение равны соответственно 74 *кг/мм*², 56 *кг/мм*² и 20%. Изучалось влияние полирования, обычного и спец. надрезов, и дробеструйной обработки (ДО) на ПУ. Испытания проводились на машине Зонтаг SR-10 при скорости вращения 3475 об/мин. Обдувка производилась чугунной дробью SAE № S-310 в течение 2,5 мин. под давл. 0,05 *ати*. Полирование, обычный и спец. надрез, обычный надрез и последующая ДО отвечали соответственно значениям ПУ (в *кг/мм*²) 41, 20 и 23. В следующих опытах, проводившихся на образцах, имевших надрезы, рассматривалось влияние на ПУ круговых выточек и накатки, «рваной» резьбы, подслоя Mo, нанесенного металлизацией, и неровностей полученных электронаплавкой Ni при помощи сварочных электродов. Установлено, что по сравнению с полированными образцами все виды обработки влекут за собой значительное падение ПУ. Наименьший ПУ, равный 12 *кг/мм*², наблюдался при покрытии Mo. Для получения прочного сцепления металлизационного покрытия со сталью и высокого ПУ следует, по мнению авторов, наносить выточки и «рваную» резьбу с последующей ДО. Е. З.

24462. **Повышение жаростойкости металлизацией. Сравнение английской и американской практики. Холгейт** (Metal spraying for high temperature resistance. A comparison between British and American practice. Holgate S. M.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, 8, № 6, 219, 226 (англ.)

Согласно английским технич. условиям детали перед металлизацией обезжиривают в парах органич. р-рителя, затем обдувают абразивом под давл. ≈3,5 *кг/см*². Для металлизации; применяют Al чистоты не ниже 99,2%. Толщина покрытия при т-рах эксплуатации изделий до 500 и 500—900° составляет соответственно 15 и 20 μ. В последнем случае на Al наносят слой битума, после чего изделия нагревают при 800° в нейтр. или восстановительной атмосфере, или же взамен Al наносят сплав Al с небольшим кол-вом Cd с последующей обработкой при 800° в окислительной атмосфере. Третий вариант предусматривает нанесение поверх Al р-ра этилсиликата. При рабочих т-рах до 1250° и отсутствии в атмосфере содержащих S газов на сталь наносят слой нихрома толщиной 25—30 μ. В США на металлизационное Al-покрытие толщиной ≈15 μ наносят силиконовую краску, если т-ра эксплуатации изделий не превышает 450°. Е. З.

24463. **Диффузионное хромирование повышает сопротивление коррозии, жаростойкость и износостойкость. Холлингум** (Chromium diffusion combats, corrosion, heat, wear. Hollingum Jack), Machinist, 1955, 99, № 9, 361—365 (англ.)

Рассматриваются вопросы диффузионного хромирования (ДХ) сталей и чугунов, режимы и оборудование для ДХ, сопротивление коррозии и жаростойкость образующих покрытий. Указывается, что во Франции ДХ подвергают листы стали размером ≈1,8 × 9 *м*. Коррозия малоуглеродистой и термохромированных сталей при 700° составляет соответственно 147,7 и 0,15 *мг/см*². С целью повышения сопротивления абразивному износу малоуглеродистую сталь перед ДХ подвергают цементации. Для сталей, прошедших ДХ, применима дуговая или газовая сварка. Сварочные прутки изготовляют из аустенитной нержавеющей стали. Отделку поверхности после ДХ осуществляют как путем механич., так и электрохим. полировки или же путем обдувки песком. Е. З.

24464. **Металлические покрытия на стали в контакте с алюминиевыми сплавами. Сравнительные коррозионные испытания. Бриттон, Вир-Стакпул** (Metal coatings on steel in contact with aluminium alloys: Some comparative corrosion tests. Britton S. C., Vere Stacpoole R W.. de), Metallurgia, 1955, 52, № 310, 64—70 (англ.)

Испытание стальных болтов и гаек с покрытиями из Zn, Cd и сплава Sn-Zn (80% Sn) в контакте с разными сплавами на Al-основе (сплав с 5% Mg, сплав с Mg, Si и Mn, сплав с Mg, Si, Mn и 4% Cu и др.) в сельской, промышленной и морской атмосферах и при переменном погружении в море, а также в лабор. условиях показало, что ни одно из испытанных покрытий при толщинах, допустимых для мелких деталей с нарезкой, не обеспечивает защиты более чем на несколько лет. Zn- и Cd-покрытия защищают сталь и Al в контакте до тех пор, пока полностью не израсходуются. Покрытие из сплава Sn-Zn немного катодно по отношению к Al-сплавам и поэтому оно несколько защищено за счет коррозии последних. В морских условиях покрытия из Cd и сплава Sn-Zn оказывают более эффективную защиту, чем Zn-покрытие. В условиях сельской и промышленной атмосфер защитная способность покрытий из Zn и сплава Sn-Zn значительно выше, чем Cd-покрытия. Покрытие из сплава Sn-Zn, легко наносимое гальванич. путем, рекомендуется для широкого применения. И. Л.

24465. **Горячее лужение как метод предварительной обработки поверхности металла перед заливкой вкладыша подшипника. Тьюс** (Zur vorbereitenden Behandlung der Metalloberflächen zwecks «Verzinnung» beim Ausgießen von Lagerschalen. Thews Edmund R.), Metalloberfläche, 1954, 8, № 11, A165—A171 (нем.)

При горячем лужении важно получить не только хорошее сцепление Sn с основным металлом, но и обеспечить возможность диффузии олова в основной металл. Указываются отдельные факторы, оказывающие влияние на качество лужения: состав припоя и основного металла, т-ра поверхности и капли припоя, уд. вес, поверхностное натяжение (ПН) материалов, изменение ПН капель за счет образующихся окислов, влияние флюсов на поверхностное ПН. Приводятся требования, предъявляемые к флюсам. Все рецепты флюсов основаны на применении хлористого Zn с теми или иными добавками. Указывается на благоприятное влияние электрич. омеднения основного металла перед лужением. Разбираются отдельные составы припоя

и способы лужения. Дается технология покрытия вкладыша подшипника. Н. Б.

24466. **Влияние повторных промывок луженой жести щелочным раствором на ее сопротивление коррозии.** Бриттон, Майкл (The effects of repeated washing of tinned steel with alkaline solutions on its resistance to rusting. Britton S. C., Michael D. G.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 8, 402—414 (англ.)

С целью выяснения влияния повторных промывок изделий из луженой жести на их коррозию исследовалась скорость коррозии образцов из прокатанного Sn чистоты 99,98% и жести, покрытой слоем Sn толщиной 9 μ в р-рах, содержащих (в %): NaOH 0,5, Na_2CO_3 1,25, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 3,8, $2Na_2O \cdot SiO_2$ 0,8, $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ 1,4, $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 2,5, с добавкой и без добавки хромата Na, сульфита Na и гипохлорита Na. Режим испытания состоял в погружении образца на 5 мин. в р-р, нагретый до 70°, выдержке над ванной в комнатной атмосфере в течение 2 мин., промывке в продолжение 5 мин. в водопроводной воде при 90—95° или в холодном р-ре гипохлорита, содержащем $6 \cdot 10^{-3}$% активного хлора, и сушке в потоке теплого воздуха. Весь цикл повторялся 15 раз, по три раза в неделю. При длительных испытаниях в условиях погружения р-р нагревался при т-ре 70° в течение 1,2 и 6 час. В перерыве между циклами образцы выдерживались в атмосферных условиях. Результаты испытаний показали, что р-ры Na_2CO_3, NaOH и Na_3PO_4, имеющие одинаковую щелочность, оказывают одинаковое влияние на СК Sn и луженой стали. СК для Sn прежняя и в р-ре $2Na_2O \cdot SiO_2$, а для луженой стали — меньше, чем в вышеуказанных р-рах. Р-р Na_2O $SiO_2 \cdot 5H_2O$ обладал меньшей агрессивностью. Миним. коррозия наблюдалась в р-ре $Na_2O \cdot 2SiO_2$. При выдержке образцов луженой стали в атмосферных условиях образовывались новые поры, размер которых увеличивался в результате промывки в щел. р-рах. После прохождения нескольких циклов испытаний образцы ржавели. За исключением р-ра $Na_2O \cdot 2SiO_2$, добавление к щел. р-рам гипохлорита Na приводило к ускорению коррозии Sn и снижению ее для луженой стали. Действие сульфита Na как замедлителя коррозии зависело от вида испытаний; при испытании в условиях переменного погружения скорость коррозии почти не уменьшалась. Добавка хромата Na к щел. р-рам приводила к замедлению как коррозии Sn в условиях полного погружения, так и образованию ржавчины на луженой стали в условиях переменного погружения. Е. З.

24467. **Некоторые замечания о коррозии белой жести.** Хор (Alcune osservazioni sulla valutazione del comportamento alla corrosione della banda stagnata. Hoare W. E.), Metallurgia ital., 1955, 47, № 5, 220—221, 224—225 (итал.)

Описаны опыты по коррозии луженой жести в HCl (к-та). Брались различные сорта Fe, покрытого Sn. Приведены кривые потенциал — время и кривые объем выделенного водорода — время. Сделаны выводы о зависимости коррозии от хим. состава Fe, от его микроструктуры и от состояния его поверхности. Указывается также зависимость коррозии от качества сплава Sn-Fe, от способа лужения, состояния поверхности и толщины покрытия. Ю. М.

24468. **Сравнительные испытания лент, прокатанных и оцинкованных по способу Сендзимира.** Тейндль, Гавлик (Srovnávací skoušky pásu válcovaných a pozinkovaných podle Ing. T. Sendzimira Teindl J., Havlík A.), Nutnické listy, 1953, 8, № 12, 628—634 (чеш.; рез. русс.)

Результаты испытаний сцепляемости, коррозионной стойкости, равномерности и механич. свойств Zn-покрытий. М. М.

24469. **Исследование строения и определение толщины цинковых покрытий.** Кац (Aufbau und Dickenbestimmung von Zinküberzügen. Katz Walter), Stahl und Eisen, 1955, 75, № 17, 1101—1106 (нем.)

Рассматривается метод исследования строения Zn-покрытия и его толщины, а также толщины переходных зон системы Zn-Fe при горячем цинковании путем электрохим. растворения. Метод основан на различии потенциалов отдельных фаз и состоит в анодной поляризации оцинкованного образца в р-ре: 20 *г* NaCl и 10 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ на 100 *г* воды при *D* 50—200 *ма/см*^{2}. На кривой потенциал — время, где время пропускания тока является мерой толщины слоя, конечная толщина определяется в момент резкого скачка потенциала, а границы фаз — промежуточными ступенчатыми нарушениями плавности хода кривой. Большему содержанию Fe в фазе соответствуют более «благородные» значения равновесных потенциалов и потенциалов анодно поляризованных электродов. Метод особенно пригоден для проволоки и дает незначительные отклонения. Ошибки возможны при большой шероховатости поверхности образцов, которая искажает фактич. поверхность, а следовательно, и D. Сравнение этого способа с методом хим. растворения дает точность ±2%. Приборы для электрохим. растворения включают электролизер, который может быть и катодом (оцинкованный сосуд), и электрод с капилляром, подводимым непосредственно к поверхности образца (поверхность 25 *см*^{2}). Предлагаемый метод точнее магнитного и удобнее хим., поскольку исключает необходимость параллельного металлографич. исследования при изучении строения покрытия. Н. О.

24470. **Покрытие железной и стальной проволоки алюминием.** Уэстерман (Aluminium coating process developed for iron and steel wire. Westerman Bernard S.), Iron and Steel Engr, 1955, 32, № 3, 126, 129, 130 (англ.)

Непрерывный процесс алитирования проволоки состоит из операций: предварительного нагрева, очистки и травления в нагретых р-рах к-т, промывки в горячей воде, обработки флюсом и покрытии расплавленным Al. Флюс содержит горячий водн. р-р фторидов Zr или Ti или их комплексных соединений с таким щел. металлом, как Na или K. Расплавленный Al находится в нижней части низкочастотной индукционной печи, выложенной кирпичами из глинозема. Алитирование производится при 680—790°. Для повышения пластичности покрытия в ванну вводят Be и Si. Е. З.

24471. **К вопросу о блестящих покрытиях.** Бризе (Zum Thema Glanzbäder. Brise W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, 45, № 2, 60—61 (нем.)

Описаны результаты испытаний коррозионной стойкости блестящих Cu-Ni-Cr-покрытий. Н. О.

24472. **Теория и практика химической полировки. Часть II.** Пиннер (Theory and practice of chemical polishing. Part II. Pinner R.), Electroplating and Metal Spraying, 1953, 6, № 11, 401—410 (англ.)

Для хим. полировки или глянцевого травления алюминия и его сплавов применяют ванны состава (в %): H_3PO_4 73—83, HNO_3 2—5, H_2O 14—23, т-ра 90°, время обработки 1—5 мин.; H_3PO_4 (уд. в. 1,5) 70, HNO_3 (уд. в. 1.42) 3, лед. CH_3COOH 12, вода 15, т-ра 100—120°, время 2—6 мин., и другие аналогичные составы р-ров. Рецептура р-ров, обеспечивающих получение поверхности с высоким глянцем на изделиях из черных металлов, до настоящего времени не разработана. Некоторые р-ры позволяют получать осветленную поверхность с пониженным трением. Ско-

рость травления составляет около 0,01 *мм/час*. В процессе травления с поверхности изделия периодически выделяется кислород. При этом на изделии образуется пленка Fe_2O_3 толщиной около 60 A, которая растворима в к-тах при pH 3—3,5 и не мешает поэтому нормальному проведению процесса никелирования. Лучшие результаты получаются при травлении в р-ре состава (в *г/л*): $H_2C_2O_4$ 25, H_2O_2 13, H_2SO_4 0,07—0,1, т-ра 18°, продолжительность 50 мин. Повышение соотношения $H_2C_2O_4/H_2O_2$ приводит к перетравливанию поверхности. Общее повышение конц-ии р-ра сокращает продолжительность травления до 10 мин. Метод не может полностью заменить механич. полировку перед осаждением никеля из ванн блестящего никелирования, но дает хорошие результаты для подготовки к блестящему цинкованию. Для полировки нержавеющей стали применяют периодич. погружение на 2—5 мин. в р-р состава (в вес. %): HCl 30, H_2SO_4 40, $TiCl_4$ 5,5, воды 24,5, т-ра 70—80° с последующей пассивацией в HNO_3. Для полировки или травления цинка и кадмия применяют три типа р-ров. 1. Разб. к-ты, преимущественно HNO_3 0,3—0,6 об. %. 2. Р-ры хромовой к-ты и хроматов, подкисленные H_2SO_4: а) $Na_2Cr_2O_7$ 200 *г/л*, H_2SO_4 6—9 *мл/л*, т-ра комнатная, продолжительность 5—10 сек; б) CrO_3 150 *г/л*, H_2SO_4 3,75 *г/л*. 3. H_2O_2 (30 об. %) 45—67 *г/л*, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 4,5—7,5 *г/л*, вода 1 *л*, т-ра комнатная, продолжительность около 15 сек. Метод глянцевого травления Ni в смесях $H_3PO_4 + HNO_3 + CH_3COOH$ не нашел широкого применения в связи с большим съемом металла. Ag глянцуют в р-ре $NaCN + H_2O_2$, Pb— в р-ре 3,5 об.% H_2O_2+перекись водорода и 3,5 об. % лед. CH_3COOH. Бериллий после механич. обработки и катодного обезжиривания в щел. р-ре полируется в р-ре состава (в вес. %): H_2SO_4 5, H_3PO_4 75, CrO_3 7, остальное вода, т-ра 50°. Тонкая пленка хромата удаляется погружением на 1—$^1/_2$ мин. в 10%-ный (по объему) р-р H_2SO_4 при 25°. Цирконий осветляется в 4%-ном р-ре HF, но лучше в р-ре NH_4HF_3 100 *г/л*, HNO_3 400 *мл/л*, H_2SiF_6 200 *мл/л*. Регенерация р-ров может быть достигнута в ряде случаев применением ионообменных процессов или процессов электролиза. Приводятся примеры очистки и регенерации р-ров, а также пример расчета экономической целесообразности процесса глянцевого травления латуни перед покрытием для трех изделий. Библ. 41 назв. Часть I см. РЖХим, 1954, 43627. С. О.

24473. **Теория и практика химического полирования. Часть III.** Пиннер (Theory and practice of chemical polishing. Part III. Pinner R.), Electroplat. and Metal Spraying, 1954, 7, № 4, 127—131, 140 (англ.)

Химическое полирование металлов рассматривается как особый вид равномерной коррозии, в результате которой возникает блеск на поверхности. Различают два типа электролитов, применяемых для хим. полирования: электролиты, в которых растворение металла протекает при наличии диффузионного контроля, и разб. электролиты, обладающие небольшой вязкостью и сравнительно слабой агрессивностью по отношению к металлу. В последнем случае наблюдается микрополировка вследствие образования и растворения окисной пленки. Указывается, что условия образования окисной пленки более благоприятны в углублениях шероховатой поверхности, чем на выступах. Образующаяся окисная пленка препятствует неравномерному травлению поверхности металла. П. Щ.

24474. **Защита поверхности алюминия.** Болоньези (La protezione superficiale dell'alluminio. Bolognesi Giampaolo), Riv. mecc., 1954, 5, № 90, 29—31 (итал.)

24475. **Химическое оксидирование Al и его сплавов.**— (L'ossidazione chimica dell'alluminio e delle sue leghe.—), Alluminio, 1955, 24, № 4, 381—390 (итал.)

24476. **Химическое никелирование.** Бороздина М. С., Лукашова Л. С., Информ.-техн. сб. М-ва электротехн. пром-сти СССР, 1955, № 79, 23—25

24477. **Антикоррозионные средства.** Новак-Гадек (Antikorosni prostředky. Novák-Hádek), Vodni hospodářstvi, 1953, 3, № 6, 187—189 (чеш.)

Рассматриваются вопросы образования продуктов коррозии железа мягкими водами, которые могут обладать защитными свойствами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 7880. З. Б.

24478. **Магнезиальная агрессия цементов.** Шевяков П. Е., Канцепольский И. С., Докл. АН УзССР, 1955, № 8, 21—25 (резюме узб.)

Изучение стойкости трех составов цемента (один цемент без добавок, второй с 15%-ной добавкой дарбазинской опоки и третий с 30% опоки) в р-ре $MgSO_4$ и в искусственно приготовленном р-ре солей, близком по составу к подпочвенным водам Бухары (р-р содержит $MgSO_4$ 4140 *мг/л*, $NaSO_4$ 4160 *мг/л*, $CaSO_4$ 1910 *мг/л* и NaCl 3533 *мг/л* и известен под названием «бухарская вода»), показало, что в р-ре $MgSO_4$ с конц-ией 5000 *мг/л* портландцемент (П) и пуццолановые портландцементы (ПП) подвергаются магнезиальной агрессии, приводящей к бóльшему перерождению гидратированного ПП чем П. В «бухарской воде» П разрушается вследствие магнезиальной агрессии; образующийся гипс не переходит в р-р и кристаллизуется в цементном теле. Кол-во кристаллизующегося гипса >20% и приводит к неуклонному понижению прочности вплоть до полного разрушения цементных образцов; ПП в «бухарской воде» также подвергается магнезиальной агрессии. Однако в отличие от П он имеет значительную стойкость в этом р-ре. Большая кристаллизация гипса в цементе с достаточным кол-вом активной минер. добавки не приводит к резкому нарушению структуры гидратирующегося цемента, что объясняется благоприятными условиями кристаллизации солей в эластичной колл. системе, какой является твердеющий ПП. П. Ф.

24479. **Борьба с коррозией путем нанесения пластмасс.** Коштье (Plastication dans la lutte contre la corrosion. Cauchetier J.), Corros. et anticorros., 1955, 3, № 4, 178—185 (франц.)

Обзор развития способа нанесения пластмасс методом пламенного напыления. Дана характеристика основных термопластич. материалов, наносимых методом напыления (полиэтилен, винилацетат, полистиролы и др.), с указанием хим. стойкости, области применения, режима нанесения покрытий и пр. Я. М.

24480. **Защита от коррозии установок химической водоочистки на электростанциях.** Фуртунеску (Protecţia contra coroziunii în instalaţiile de epurare chimica a apei din centralele electrice. Furtunescu Horia), Energ. şi hidrotechn., 1955, 3, № 7, 306—307 (рум., рез. русс.)

Защита внутренних поверхностей водоочистительной установки, соприкасающейся с кислыми р-рами, производилась путем нанесения перхлорвинилового (ПХВ) покрытия или футеровкой винипластом. Для этой цели на предварительно подготовленную поверхность наносился первый слой краски, содержащей 25% порошкообразного Pb_3O_4 или тонкоизмельченного диабаза и 75% лака, состоящего из 10% ПХВ, 89,5% дихлорэтана и 0,5% хлорированного парафина. Затем наносились три слоя грунта состава (в %): тонкоизмельченного диабаза 25, асбестовой пыли 15 и ПХВ

лака вышеуказанного состава 60. На грунтовку наносили еще один слой краски состава первого слоя и 15 слоев лака состава (в %): ПХВ 12, дихлорэтана 87,5 и хлорированного парафина 0,5 с сушкой каждого слоя при 20° в течение 5 час. При футеровке емкостей листовым винилпластом листы толщиной в 1—2 *мм* приклеивались к разогретой до 140—160° металлич. поверхности лаком, содержащим 20% ПХВ и 80% дихлорэтана. Предварительно на поверхность металла наносились три слоя лака из 10% ПХВ и 90% дихлорэтана. Я. М.

24481. Защита машин способом «окукливания». Буш (Maschinenschutz durch «Einspinnen». Busch Wilhelm), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 15, 371—372 (нем.)

Описан примененный во время войны и далее развитый и усовершенствованный способ нанесения набрызгиванием на аппараты, машины, моторы и т. д. искусств. материала, покрывающего защищаемую поверхность примерно так же, как оплетается шелковичная куколка в коконе. Этот способ применяется для различных целей, в том числе и против увлажнения и как средство против коррозии. Нанесенная масса затвердевает в вязкий слой, который является непроницаемым для воздуха и предохраняющим машину от всех вредных влияний. Покрытие может быть удалено и вновь нанесено. П. В.

24482. 4-я Международная конференция «Электроосаждение и отделка металла». Органические пленки на электролитических покрытиях. Марш (Finis organiquns adhérents sur revêtements électrolytiques (La 4e conférence internationale «Electrodeposition and metal finishing»). March E. C. J.), Galvano, 1954, **23**, № 213, 14—16 (франц.)

Рассматриваются методы улучшения сцепляемости органич. пленок (лаки, эмали, краски и т. д.) с поверхностью электролитич. осадков. Отмечается, что для улучшения сцепляемости органич. пленок с осадками Zn, Cd, Cu и Cr необходима предварительная хим. обработка поверхности электролитич. покрытия, а для Au, Ag, Ni, Sn такая обработка желательна. З. С.

24483. Нужна ли «дополнительная» пассивация? Хебберлинг (Ist eine «zusätzliche» Passivierung vonnöten? Habberling Hans), Werkstoffe und Korrosion, 1954, **5**, № 12, 482—483 (нем.; рез. англ., франц.)

Обработка стали так называемым «травящим грунтом» (ТГ) преследует цель пассивации поверхности создания грунта для лакокрасочных покрытий (ЛП). ТГ придает поверхности относительно невысокие защитные свойства, при эксплуатации изделий в агрессивных условиях дополнительно наносят покрытие на основе искусств. смол, пигментированное Pb_3O_4. Однако при применении ЛП, содержащих Pb_3O_4, обработка ТГ нецелесообразна, так как пассивирующее покрытие препятствует непосредственному контакту пигмента с поверхностью металла. В этом случае в качестве водо- и светостойкого пассивирующего грунта следует применять смесь, содержащую Pb-белила и Fe-слюду. Е. З.

24484. Травящий грунт как способ предварительной обработки металлов и универсальный грунт. Заркс (Wash-Primer als Metall-Forbehandlung und universeller Haftgrund. Sarx H. F.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 7, 331—334 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагаемый травящий грунт (ТГ) представляет пассиватор, состоящий преимущественно из двух компонентов, который наносится на изделие кистью или распылением. В результате взаимодействия компонентов ТГ между собой и металлом на поверхности последнего образуется тонкий подслой под лакокрасочные покрытия. В состав ТГ входят поливинилбутираль, хромат Zn, H_3PO_4, спирт и небольшое кол-во H_2O. ТГ применяют главным образом для обработки стали и легких металлов. Менее эффективны результаты при нанесении ТГ на Zn и оцинкованное Fe. ТГ весьма прочно соединяется со стеклом и керамикой. ТГ могут найти применение при окраске волокна, пластмасс и бетона. ТГ приготовляют непосредственно перед применением. Вследствие интенсивной р-ции компонентов ТГ между собой по истечении 8 час. эффективность его действия ослабевает. Вязкость ТГ $\approx$15 сек. Расход его составляет 1 *кг* на 15 $м^2$. ТГ обладает невысокими защитными свойствами, поэтому при эксплуатации изделий в атмосферных условиях и внутри помещения следует поверх ТГ наносить лакокрасочные покрытия. Е. З.

24485. Защита от коррозии в нефтяной промышленности. Футнер, Мартен (Problèmes de protection posés à l'industrie pétrolière. Footner H. B., Martin M. R. A.), Peintures, pigments vernis, 1955, **31**, № 1, 40—45 (франц.)

Приведен обзорный материал по вопросам окраски для защиты металлич. поверхностей бензобаков и других емк. для нефтепродуктов. Для подготовки поверхности рекомендуют обработку серной к-той с последующей промывкой теплой водой, а затем фосфатирование. Как наиболее эффективные, покрытия предлагаются для надземных трубопроводов и стальных резервуаров под очищ. продукты — грунт масляный, на смеси полимеризованных древесного и льняного масел с содержанием ~50% Pb_3O_4 с добавками графита или красной окиси Fe, и масляная краска с добавкой Al-пудры. Для емк. с сырыми нефтепродуктами, содержащими много сернистых соединений, рекомендуются полихлорвиниловые покрытия (не менее чем в 6 слоев), а также покрытия из эпоксидных смол. Для подземных трубопроводов применяют покрытия на основе битумов или нефтяных гудронов. Для бензобаков рекомендуются эмали горячей сушки на основе фенолформальдегидных или эпоксидных смол; для помещений, где производятся работы с нефтепродуктами, и для декоративных покрытий — алкидные эмали; для танкеров и цистерн на морских судах — полихлорвиниловые или эпоксидные покрытия. Н. А.

24486. Защита от коррозии холодным цинкованием. Фриц (Korrosionsschutz durch Kaltverzinkung. Fritz C.), Metall, 1955, **9**, № 11/12, 488—489 (нем.)

Обзор литературы по нанесению и защитным свойствам красок, содержащих 95% Zn-пудры на полистироле. Окрашиваемую поверхность предварительно очищают от окалины и загрязнений, после чего краску в виде пасты наносят кистью или распылением. Мелкие детали красят путем окунания. При толщине слоя краски 30—40 μ на 4—5 $м^2$ поверхности расходуется 1 *кг* пасты. В промышленной атмосфере скорость разрушения покрытия 30—40 $г/м^2$ в год. Покрытие устойчиво в бензине, C_6H_6, керосине, растительных и минер. маслах и в щелочах, но разрушается под действием к-т. В последнем случае поверх покрытия, содержащего Zn-пудру, наносят защитное покрытие, устойчивое в к-тах. Е. З.

24487. Поведение различных замедлителей при электрохимической коррозии. Бомбара, Джанни (Comportamento di vari inibitori nella corrosione galvanica. Bombara G., Gianni F.), Riv. combust., 1955, **9**, № 4, 297—313 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

В нефтяной пром-сти применяются различные органич. и неорганич. замедлители коррозии (ЗК). Эффективность неорганич. ЗК можно определить, пользуясь

поляризационными кривыми. Из результатов, полученных для целого ряда обычных ЗК при воздействии 0,25%-ного р-ра NaCl, только KNO_2 дает возможность полностью устранить коррозию. Н. Д.

24488. Замедлители коррозии. Ле-Бушер (Les inhibiteurs de corrosion. Le Boucher B.), Corros. et anti-corros., 1955, **3**, № 4, 147—163 (франц.)

Изложены теория электрохим. коррозии и механизм действия различных замедлителей коррозии (ЗК). Указываются трудности, имеющие место при установлении связи между структурой ЗК и их действием. Дан критич. обзор различных методов, предложенных для исследования действия ЗК. Приведен пример подбора ЗК для уменьшения коррозии стальных конденсаторных трубок, соприкасающихся с сырой нефтью. Пользуясь поляризационными кривыми удалось подобрать ЗК, почти полностью обеспечивающий (на 98%) защиту стали от коррозии в сырой нефти. Библ. 18 назв. Я. М.

24489. Защита трубопроводов аминами. Бенойст, Дрейфус (Amines protect steam plant piping in clinton peabody terrace. Benoist Hunt, Dreyfus M. E.), Nat. Engr, 1955, **59**, № 2, 30—31 (англ.)

Вследствие кислой р-ции (pH 6,0—6,5) пара и конденсата наблюдались сильная коррозия системы парового отопления трубопроводов, а также загрязнение их окислами Fe. Так как основной причиной коррозии являлось наличие в паре и конденсате свободной CO_2, то для связывания ее и повышения pH конденсата в систему стали вводить летучий органич. амин нейтрализующего типа; pH конденсата поддерживали ~7,5. После этого расходы на замену трубопроводов и арматуры были практически полностью ликвидированы. Опытные образцы, помещенные в паро- и конденсатопроводах, показали отсутствие коррозии металла. А. М.

24490. Применение в молочном производстве обезвреживающего средства «тего 51», не вызывающего коррозии оборудования. Роланд (Desinfektion ohne Korrosion im Molkereibetrieb mit Tego 51. Roland Fritz), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 10, 338—340 (нем.)

Вместо обычных применяемых в молочном произ-ве различных обезвреживающих молоко в-в, содержащих хлор в основе р-ров гипохлоритов, часто вызывающих коррозию оборудования и трубопроводов (вследствие образования HCl (к-та) in status nascendi), рекомендуется новое обезвреживающее от бактерий в-во «тего 51», совершенно не вызывающее коррозионных разрушений оборудования. Новое в-во лишено какого-либо запаха, совершенно безвредно и вводится в виде 0,05%-ного р-ра через подогреватель и охладитель в трубопроводы и цистерны для хранения молока. Регулярное применение указанного в-ва в течение целого года в одном из молочных з-дов доказало его эффективность. П. Ф.

24491. Парообразные замедлители коррозии (Rostningsinhibitorer i gasfas. SHl), Tekn. tidskr., 1955, 85, № 37, 833—835 (швед.)

24492. Защита подземных кабелей от коррозии. Солери (La protección de los cables subterráneos contra la corrosión. Soleri E.), Rev. electrotéch., 1954, **40**, № 12, 478—490 (исп.)

Защита подземных кабелей от почвенной коррозии и от коррозии блуждающими токами. А. Г.

24493. Катодная защита стальных свайных пристаней. Описание установки в Лаэ (Новая Гвинея). Райан (Cathodic protection of steel piled wharves. Description of installations at lac. New Guinea. Ryan L. T). Dock and Harbour Authority, 1955, **35**, № 412, 303—307 № 413, 329—331, 334 (англ.) См. РЖХим, 1955, 39290.

24494. Методы измерения электролитической коррозии. I. Измерение коррозионных токов с помощью нового магнитного модулятора. II. Измерение максимального значения дренажных токов. Фудзи, Торигоэ (電蝕測定法について. I. 磁氣增幅裝置による電蝕電流の測定. II. 排流電流最大値の記錄. 藤幸生, 鳥越泰), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, **19**, № 2, 88—91, 92—95, 153 (япон.; рез. англ.)

I. Предлагаемая установка для эксперим. измерения блуждающих и гальванич. токов, протекающих в подземных сооружениях, состоит из магнитного модулятора, вибратора и гальванич. элемента; коррозионные токи высчитываются из разницы в падении потенциалов, измеряемых в разных точках сооружения. II. Описан простой метод определения максим. значения дренажных токов, возникающих в подземных металлич. сооружениях. Для указанной цели используется магнитное поле. Достоинства этого способа состоят в возможности регулировки пределов измерения силы тока путем изменения обмотки возбуждения и в высокой чувствительности измерения (10 *a* для токов до 500 *a*). Недостаток способа — наличие противотока в магнитном поле, искажающего записываемые данные. В. Л.

24495. Полярографическое и колориметрическое определение железа и олова при изучении коррозии луженой жести. Феллони (Determinazione polarografica e colorometrica dello stagno e del ferro nello studio della corrosione della banda stagnata, Felloni L.), Metallurgia ital., 1955, **47**, № 5, 222—223 (итал.)

Произведены определения Sn^{4+} и Fe в агрессивных средах при исследовании коррозии луженой жести. Sn определялось полярографически в H_2SO_4 или в HCl (к-та). Fe определялось колориметрически. Ю. М.

24496. Методы испытаний Sn-Ni-покрытий.— (Prüfung von Zinn-Nickel-Überzügen.—), Techn. Rundschau, 1954, **46**, № 42, 7 Aus Nickel-Berichte, 1953, № 11 (нем.)

Описаны методы определения толщины, пористости и коррозионной стойкости Sn-Ni-покрытий. Ф. А.

24497 К. Теория и методы исследования коррозии металлов. Акимов Г. В. Пер. с русс. (Theorie a zkušebni methody korose kovu. Akimov G. V.), Státni nakladatelstvi technické literatury, 1953, tab., 372 str.) (чеш.)

24498 К. Неметаллические химически стойкие материалы. Изд. 2-ое, перер. Поляков К. А. Пер. с русс. (Materialele nemetalice rezistente la agenti chimici. Editia 2-a revăzută. Poliakov K. A. Trad. din. limba rusă, Bucuresti, Ed. technică, 1955, 437 p. cu fig., 25, 70 lei) (рум.)

24499 К. Покрытия и отделка поверхности. Гордон, Долгин (Surface coating and finishes. Gordon Philip Leon, Dolgin G. J., Chemical pub. co., 1954, 299 p., ill 9 doll.) (англ.)

24500 Д. Исследование коррозионной стойкости бытовой посуды из алюминия и его вторичных сплавов, Зайцев В. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-та нар. х-ва, М., 1955

См. также: 23207, 23839, 23988, 23992, 23993

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

24501. Термодинамика в химических установках. **Мацуяма** (化學裝置における熱力學. 松山卓藏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, 19, № 5, 244—252 (япон.)

Обзор. Библ. 9 назв. В. Ж.

24502. Схемы химических технологических процессов. **Шатаньский** (Schematy chemicznych procesów technologicznych. Szatański B.), Przem. chem., 1955, **11**, № 4, 161—165 (польск.)

Приведены польские стандартные условные обозначения арматуры трубопроводов и различных аппаратов хим. пром-сти, применяемые при составлении технологич. схем. Е. С.

24503. Нормализация аппаратов и оборудования химической промышленности. Барвинский (Normalizacja aparatów i urządzeń przemyslu chemicznego. Barwiňcki E.), Przem. chem., 1954, **10**, № 6, 288—292 (польск.)

Указана необходимость разработки нормалей на хим. аппаратуру в Польше с целью ее серийного выпуска и снижения стоимости. С. Я.

24504. Сообщение о выставке химического оборудования во Франкфурте-на-Майне в 1955 г. (АХЕМА XI). Производственное оборудование. Лабораторное оборудование. Шпанглер (Berichte von der Ausstellung für chemisches Apparatewesen 1955 (ACHEMA XI) in Frankfurt a. M. Betriebstechnik. Laboratoriumstechnik. Spangler J.), VDI—Zeitschrift, 1955, **97**, № 31, 1099—1101; 1104—1106 (нем.)

24505. Гидродинамика. Оппенгейм, Хьюз (Fluid dynamics. Oppenheim A. K., Hughes R. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, part 2, № 3, 632—647 (англ.)

Обзор. Библ. 182 назв. Ю. Р.

24506. Константы проницаемости газов при протекании через мембраны из пластмасс. Номограмма и термодинамические соотношения. Отмер, Фролих (Correlating permeability constants of gases through plastic membranes. New plot, nomogram, and thermodynamic relation. Othmer Donald F., Frohlich Gerhard J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 1034—1040 (англ.)

Путем обработки опубликованных в литературе данных о протекании газов через пористые мембраны из различных материалов при различных т-рах найдено, что между логарифмом константы проницаемости и логарифмом упругости пара в-ва при т-ре опыта имеет место линейная зависимость. На основании найденной зависимости построена номограмма для определения констант проницаемости различных газов при их протекании через мембраны из разных пластич. материалов в зависимости от т-ры. Для пользования номограммой должны быть известны константы проницаемости газа для двух т-р. В. К.

24507. Распределение скоростей в сечении трубы при турбулентном течении. Адольфи (Die Geschwindigkeitsverteilung in der turbulenten Rohrströmung. Adolphi Günther), Chem. Technik, 1955, **7**, № 6, 324—333 (нем.)

На основе ур-ний Навье-Стокса с использованием функций Бесселя выведены ур-ния распределения скоростей в сечении труб при турбулентном течении. Рассмотрены закономерности распределения скоростей на начальном участке трубы, а также граничные условия у стенок трубы. Полученные теоретические профили скоростей сравнены с имеющимися опытными данными, причем отмечается необходимость дальнейших исследований. Важной характеристикой турбулентного потока может служить величина импульсного фактора обмена C $м^{-1}$, который используется автором в выводах. Отмечается, что установление зависимостей между начальными условиями, коэфф. обмена и граничными условиями (ламинарный пограничный слой) будет иметь важное значение для интенсификации процессов теплообмена, массообмена и процессов, протекающих в хим. аппаратуре. Ю. Р.

24508. Влияние шероховатости на коэффициент подачи труб Вентури. Русселе (L'influence de la rugosité sur le coefficient de débit des tubes de Venturi classiques. Rousselet), Chaleur et ind., 1954, **35**, № 353, 371—375 (франц.)

Рассматривается влияние шероховатости труб на точность измерения расхода с помощью труб Вентури. Дан обзор исследований величин коэфф. подачи (КП) с учетом шероховатости стенок трубопровода и самой трубы Вентури. Приведены расчетные ф-лы для получения уточненных значений КП (путем введения поправок к величинам КП для идеально гладких труб) и для определения к. п. д. труб Вентури. Приведены также графики поправочных коэфф. к теоретич. значениям КП и график зависимости КП от Re. Э. К.

24509. Коэффициент гидравлического сопротивления λ и два режима течения жидкости в трубопроводах. Василаке (Coefficientul rezistenţei hidraulice λ şi cele două regimuri de curgere a fluidelor în conducte. Vasilache N.), Petrol şi gaze, 1955, **6**, № 5, 204—210 (рум.; рез. русс.)

Описаны ламинарный и турбулентный режимы течения жидкости. Приведена общая ф-ла потери напора в трубах и рассмотрено влияние шероховатости стенок труб на потерю напора в них. Даны ф-лы для расчета коэфф. трения λ при различных режимах движения жидкости. Я. М.

24510. Потери напора на трение в массопроводах. **Волков Л. Е.**, Бум. пром-сть, 1954 № 10, 17—19

24511. Воздушная сепарация. Барт (Windsichten. Barth W.), Fette und Seifen, 1953, **55**, № 9, 617—622 (нем.)

Дан обзор методов воздушной сепарации и конструкций воздушных сепараторов. Приведены схемы установок для воздушной классификации и описаны аппараты для улавливания тонкоизмельченных продуктов, получаемых в процессах размола (пылеотстойные камеры и циклоны различных типов). Ю. С.

24512. Очистка отходящих газов с помощью фильтров. Хансен (Reinigung von Abgasen durch Filter. Hansen Theodor), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 3, 104—106 (нем.)

Обзор усовершенствований очистки отходящих газов с помощью рукавных фильтров. Отмечается внедрение (взамен хлопчатобумажных и шерстяных тканей, отличающихся низкой термостойкостью ⩽100°) тканей из искусственных волокон (ИВ) — перлона, редона, пана, терилена и стеклянного волокна. ИВ обладают малым уд. весом, повышенной прочностью, хим. стойкостью и высокой термостойкостью (напр., терилен до 150°, стеклянное волокно до 400°). Применение ворсистых тканей из ИВ позволяет задерживать частицы пыли размером 0,2—2 μ, причем степень очистки достигает 99,5%. Приведены данные об эксплуатации фильтров с рукавами из ИВ в металлургич., коксовой и хим. пром-стях. Отмечаются попытки конструктивного усовершенствования рукавных фильтров с целью увеличения поверхности фильтрации

(замена круглых рукавов элементами в виде узких карманов). В. Г.

24513. **Влияние свойств пыли на улавливание ее из газов пенным способом.** **Позин М. Е., Мухленов И. П., Демшин В. Я.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 8, 841—848

Приведены результаты лабор. опытов по определению зависимости степени улавливания пыли в пенном аппарате (диам. 42 *мм*) от дисперсности, уд. веса и смачиваемости пыли ряда в-в: кварца, мрамора, глинозема, барита, гематита, закиси и окиси меди. Опытами найдено, что наибольшее влияние оказывает дисперсность пыли, меньшее значение имеют уд. вес и смачиваемость. Предложены эмпирич. ф-лы для расчета степени улавливания пыли из газа в пенном аппарате. Ю. С.

24514. **О влиянии свойств промывной жидкости на очистку газа от пыли пенным способом.** **Мухленов И. П., Демшин В. Я.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 9, 922—926

В лабор. пенном аппарате диам. 42 *мм* исследовались зависимости степени улавливания пыли из газа от некоторых свойств промывной жидкости: поверхностного натяжения, способности к пенообразованию и смачиваемости пыли жидкостью. Опыты велись с гидрофобной пылью (пирит) и гидрофильной (барит); двумя видами добавок: поверхностноактивной (олеат натрия) и электролитич. (сода); двумя промывными жидкостями: с неполярными (керосин) и полярными молекулами (вода). Найдено, что добавка поверхностноактивных в-в к воде увеличивает степень улавливания гидрофобной пыли и мало влияет на улавливание гидрофильной. Добавка электролитов неэффективна, керосин улавливает пыль значительно лучше воды. Ю. С.

24515. **Применение метода псевдоожижения в газоочистке.** **Яворовская С. Ф., Полубинский А. Л.,** Хим. пром-сть, 1955, № 2, 27—30

Приводятся результаты лабор. опытов по улавливанию паров Hg из воздуха с помощью фильтров со слоем неподвижного и псевдоожиженного адсорбентов (А) (иодированная смесь: 35% активированного угля и 65% гранулированной извести; размер частиц 1,5—4 *мм*). Был проведен также опыт с применением в качестве А пиролюзита с размером зерен 2—3 *мм*. Во всех опытах высота слоя А до псевдоожижения составляла 3 *см*. Установлено, что защитное действие фильтра возрастает с увеличением высоты псевдоожиженного слоя. Сопротивление псевдоожиженного слоя А значительно меньше, чем сопротивление неподвижного слоя. При больших скоростях воздуха (4 *м/сек*) наблюдался большой унос А. Было обнаружено также увеличение защитного действия А после перерыва в работе (явление «отдыха» А). Приводится описание промышленного фильтра для очистки 6000 *м³/час* воздуха, разработанного на основании результатов эксперим. работы. Отмечается, что запроектированный фильтр с псевдоожиженным слоем имеет, по сравнению с фильтрами других конструкций (при равной производительности), меньшие габариты, значительно меньшее гидравлич. сопротивление и меньшую металлоемкость. В. К.

24516. **Использование отходов алюминиевой промышленности — красного шлама для очистки газа от сероводорода.** **Ивановский Ф. П., Донцова В. А., Семенова Т. А.,** Хим. пром-сть, 1955, № 4, 26—30

Лабор. опытами установлена возможность очистки промышленных газов от H_2S спец. массой из красных шламов. Приведены составы шламов Уральского алюминиевого з-да, указаны рецептура и способ приготовления массы, даны схема опытной установки и методика испытаний. Исследовано влияние отдельных факторов: влагосодержания, скорости газов, т-ры, содержания O_2 и CO_2 — на способность массы поглощать серу. Изучен химизм процесса очистки. Разработан режим очистки газа: перегрев газа на 4—5° выше точки росы, применение линейной скорости 10—20 *мм/сек*, содержание O_2 на 30—40% больше стехиометрич., добавка 0,2—0,3 *г/м³* аммиака при наличии в газе CO_2. Ю. С.

24517. **Зависимость гранулометрического состава и формы минеральных частиц от условий осаждения.** **Лауфхютте** (Steuerung von Korngröße und -Gestalt der Mineralteilchen durch Fällungsbedingungen. **Laufhütte Diethelm**), Staub, 1955, № 39, 65—71 (нем.)

К пылевидному сырью часто предъявляются определенные требования в отношении размеров и формы образующих пыль частиц. Морфологически каждый род пыли может быть отнесен к «генотипу», когда частицы обладают основной формой, представляющей собой один из 32 классов кристаллов минералогии, или к «фенотипу», когда частицы не имеют кристаллич. формы или являются обломками кристаллов. Эта основная форма частиц обусловливается происхождением минералогич. сырья и может несколько изменяться в ходе его механич. измельчания. При образовании пылевидных материалов в ходе хим. р-ций форма и размеры выпадающих в виде осадка частиц очень сильно зависят от условий протекания р-ции. Так, напр., при выпадении из р-ра $BaSO_4$ ступенчатое изменение общей конц-ии с 0,01 до 1,0 *моль/л* дает изменение размера частиц с 2030 до 13 *мμ* с одновременным переходом формы частиц от куб., через ромбич. и стебелевидную, к шарообразной. Ю. С.

24518. **Скорость свободного падения частиц в жидкой среде.** **Олевский В. А.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 8, 849—856

Для расчета скорости свободного падения шарообразных частиц в жидкой среде при различных режимах движения (при $Re \leqslant 6000$) предложено критериальное ур-ние $Li = 3\pi Re + \sqrt{3} Re^{1,5} + {}^1/_8 Re^2$, где Re — критерий Рейнольдса, $Li = \pi d^3 \delta_0^2 (\delta - \delta_0) \cdot (6 g \mu^2 \delta_0)^{-1}$ — критерий Лященко (d — диам. частицы, δ — об. вес вещества частицы, δ_0 — об. вес среды, μ — вязкость среды). Пользование предложенной ф-лой дает расхождение опытных и расчетных данных, не превышающее $\pm 3\%$, в то время как средняя ошибка при графич. определении Re по диаграмме Лященко колеблется обычно в пределах 5—10%. Предложены также более удобные для практич. расчетов одночленные частные ф-лы для пяти различных участков в ламинарной, переходной и турбулентной областях осаждения частиц. Приведен численный пример определения скорости падения по предложенным ф-лам. Ю. С.

24519. **Решение вопросов сепарации твердых частиц от жидкости.** **Смит** (How to approach your separation problems. **Smith Julian C.**), Chem. Engng, 1955, 62, № 6, 177—184 (англ.)

Приведены практич. рекомендации по оптимальному решению задач сепарации и классификации суспензий в различных технологич. процессах. Указаны последовательные ступени решения этих задач, приведены правила отбора полученных проб пульпы, принципиальная классификация различных методов сепарации, образец подробного опросного листа, перечень необходимых предварительных лабор. опытов и сведения о флокулирующих реагентах. Ю. С.

24520. **О пробое осадка в аппаратах.** **Гаспарян А. М., Заминян А. А.,** Докл. АН АрмССР, 1954, 19, № 5, 149—152 (рез. арм.)

Приведен метод расчета наименьшего напора, необходимого для пробоя слоя зернистого несжимаемого осадка суспензией, подаваемой по центральной трубке в нижнюю часть сосуда, в котором осадок образовался. Разность напоров H, соответствующая началу пробоя осадка, т. е. переходу его во взвесь, может быть определена по ф-ле: $H = G/S_2 (1/\gamma_1 - 1/\gamma_2)(1+n)$, где $n = S_2/S_1$. В этом ур-нии G — вес твердых частиц в трубке для подачи суспензии, S_2 — площадь поперечного сечения той же трубки, S_1 — площадь поперечного сечения сосуда, γ_1 и γ_2 — уд. веса жидкости и твердых частиц. Пробивание осадка в направлении, обратном указанному, требует увеличения H примерно в $1/n$ раз. Полученные зависимости выведены для случая равномерной скорости фильтрации во всех точках поперечного сечения осадка. Лабор. опыты, проведенные с кварцевым песком, показали, что измеренные напоры, вызывающие пробой слоя песка, отличались от расчетных на 5—6%. Л. Р.

24521. Центрифугирование. Малони (Centrifugation. Maloney J. O.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, part 2, № 3, 517—519 (англ.)

Обзор. Библ. 105 назв. Ю. Р.

24522. Предварительный выбор центрифуг. Бинджман (Preliminary selection of centrifugal equipment. Bingeman J. B.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 6, 272—277 (англ.)

Приведены сведения, характеризующие особенности различных типов центрифуг, и даны указания для предварительного выбора наиболее подходящего типа с целью уменьшения числа центрифуг различной конструкции, подлежащих лабор. испытанию или экономич. обследованию при окончательном выборе конструкции центрифуги. Ю. Р.

24523. Гидроциклоны. Тангел, Брайсон (Wet cyclones. Tangel O. F., Brison R. J.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 6, 234—238 (англ.)

Гидроциклоны (ГЦ) применяются в пром-сти как классификаторы и сгустители, но основным их назначением является классификация, так как возникающие в ГЦ значительные срезающие усилия (вследствие разности тангенциальных скоростей частиц) быстро разрушают имеющиеся агрегаты частиц и предотвращают образование новых агрегатов. Если не считать самых больших ГЦ, работающих при низких давлениях, развивающиеся в ГЦ центробежные силы настолько больше сил тяжести, что ГЦ могут работать в любом положении. Выбор размера ГЦ определяется не производительностью, а гранулометрич. составом классифицируемых частиц. Так, ГЦ диам. 10—15 *мм* применяется для частиц 2—20μ; диам. 75 *мм* — для частиц 5—20μ; диам. 200 *мм* — для частиц 20—40μ; диам. 350 *мм* — для частиц 100—325μ. Требуемая производительность установки достигается параллельным включением нескольких ГЦ от одной магистрали. Для выбранного по заданным средним условиям диаметра ГЦ очень важное значение имеют размеры отверстий патрубков для входа смеси и выхода нижнего продукта (более крупных твердых частиц). Размеры отверстий должны меняться с изменением объема подачи, давления и гранулометрич. состава взвеси; поэтому в конструкциях ГЦ предусматривается регулирование живого сечения указанных патрубков, которое производится вручную или автоматически. Важной проблемой эксплуатации ГЦ является эрозионный износ, для борьбы с которым применяют футеровку из износоустойчивых материалов и гуммирование. Приведены разные варианты устройств ГЦ, включая «центриклон», с ротором в цилиндрич. части, имеющим привод от электродвигателя и заменяющим насос, и «дорклон», состоящий из 32 циклонных элементов диам. 10 *мм*, установленных в общем корпусе. Рассмотрены также области применения ГЦ. Ю. С.

24524. Мультигидроциклоны новой конструкции. Травинский (Multihydrozyklone neuester Bauart. Trawinski H.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 4, 193—194 (нем.; рез. англ., франц.)

Мультигидроциклоны, выпускаемые фирмой Дорр, представляют собой гидроциклоны из прессованной пластмассы диам. 10 *мм*, которые соединены по 36 шт. в общем агрегате. Производительность такого агрегата 5 *м³/час* при давлении 2 *атм*. Выпускаются также мультигидроциклоны, состоящие из гидроциклонов диам. 15 *мм*, которые объединены в общем агрегате в кол-ве 24 шт. Этот агрегат изготовляется из резины, если он предназначается для обработки истирающих поверхность материалов (песок, мел и т. п.). Величина твердых частиц, разделяемых в мультигидроциклонах, снижается до 3μ; они применяются при произ-ве крахмала, пигментов, фармацевтив. продуктов и др. Целесообразно устанавливать несколько мультигидроциклонов в виде последовательно соединенных ступеней. Отмечаются возможности эффективного применения этих аппаратов в некоторых отраслях хим. промсти, напр. в произ-ве пластич. масс. Ю. Р.

24525. Перемешивание. Раштон (Mixing. Rushton J. Henry), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, part 2, № 3, 582—585 (англ.)

Обзор. Библ. 26 назв. С. К.

24526. Применение сопла для перемешивания жидкостей. Цулька (Použití trysky pro míchání tekutin. Culka P.), Chem. průmysl, 1954, **4**, № 9, 353—354 (чеш.)

Для смешивания 2 жидкостей с уд. весом γ_1 и γ_2 предложено применять сопло в виде усеченного конуса, расположенное у дна бака под углом $55° > \alpha > 20°$. Через сопло смесь жидкостей прокачивается насосом со скоростью, соответствующей его напору H, который определяется по ф-ле: $H = 7{,}5D\,[(\gamma_2 - \gamma_1)/\gamma_2]^{0,7}$, где D — диаметр бака. Время перемешивания T определяется по ур-нию: $T = 0{,}0595 D^2 \cdot d^{-1} \cdot H^{-0,25}$, где d — диаметр выходного отверстия сопла, причем это время значительно сокращается по сравнению с продолжительностью перемешивания обычными способами. Так, для перемешивания минер. масла в баке объемом 380 *м³* при использовании сопла потребовался 1 час, а при прокачке масла без применения сопла — 48 час. З. Б.

24527. Расчет мощности мешалок с помощью номограмм. Пиларж (Řešení výpočtu příkonu michadel pomocí nomogramů. Pilař A.), Chem. průmysl, 1955, 5, №-4, 148—155 (чеш.)

Приводится ряд опубликованных ранее в литературе (см. РЖХим, 1955, 17918) номограмм, позволяющих определить мощность, потребляемую мешалками различных типов. Приводятся примеры расчетов потребляемой мощности по номограммам. Е. С.

24528. Распыление жидкостей. Трёш (Die Zerstäubung von Flüssigkeiten. Troesch H. A.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 6, 311—320 (нем.)

Дана классификация распылителей (Р) жидкости на основе происходящих в них физ. процессов. Для некоторых типов Р приведен метод расчета величины наиболее крупных капель, образующихся при распылении. Расчетная ф-ла выведена на основе теории подобия, исходя из допущения, что распределение капель по размерам следует закону распада струй и происходит в результате внутренней турбулентности и вращательно-симметричных колебаний. Приведен критерий стабильности для определения наибольшей величины капель при распылении, причем расчетные величины критерия подтверждены эксперим. данными

автора и других исследователей для $Re_{ж}=20 \div 27\,000$. Путем применения статистич. методов найден закон распределения капель для некоторых типов Р, также подтвержденный экспериментально. Указывается, что для этих Р кривая распределения капель может быть построена расчетным путем без проведения испытаний. Ю. Р.

24529. Циркуляционный компрессор для замкнутых систем. Берк, Мейншейн (Gas circulating pump for closed systems. Burke W. H., Jr, Meinschein W. G.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 12, 2004 (англ.)

Компрессор применяется для циркуляции смеси газов, которые вступают в р-цию, проходя над катализатором. При этом по мере течения р-ции давление в замкнутой системе значительно падает. Компрессор состоит из цилиндра с поршнем, приводимым в возвратно-поступательное движение кулачковым механизмом. Внутренняя полость цилиндра и отходящий от него вертикальный трубопровод заполнены Hg. Высота столба Hg выбирается такой, чтобы ртутный насос всегда находился под избыточным давлением. Благодаря этому устраняется возможность проникновения воздуха в систему. Изменение уровня Hg в вертикальном трубопроводе приводит к всасыванию газов (опускание уровня) и к нагнетанию (поднятие уровня). Изменяя величину хода поршня, можно устанавливать производительность компрессора в диапазоне от нескольких *мл/мин* до 0,5 *л/мин*. В качестве всасывающего и нагнетательного клапанов были применены клапаны от автомобильного бензонасоса. Рабочее давление в системах изменяется $0{,}2 \div 1{,}4$ *кг/см²* или $1 \div 8$ *кг/см²*. Р. Т.

24530. Расчет теплообмена и гидравлического сопротивления при ламинарном течении жидкости переменной вязкости в круглой трубе. Петухов Б. С., Теплоэнергетика, 1954, № 9, 32—37

Дано приближенное решение задачи о теплообмене и гидравлич. сопротивлении при течении жидкости в круглой трубе с учетом изменения вязкости с т-рой. В качестве исходных приняты ур-ния, у которых переменные величины усреднены по толщине теплового и соответственно гидродинамич. пограничных слоев. Кроме того, принято, что толщина теплового пограничного слоя мала по сравнению с радиусом трубы, и поток полностью гидродинамически стабилизирован. Получена общая зависимость $Nu = f(Pe \cdot d/x)$, из которой при больших значениях $Pe \cdot d/x$, когда Nu много больше 1, получается расчетная ф-ла $Nu = 1{,}21\,(Pe \cdot d/x)^{1/3}$, где $Pe = Re \cdot Pr$, d и x — диаметр трубы и ее длина. Получено ур-ние для определения местного коэфф. сопротивления трения $\xi = 16/(Re_c \cdot R)$, где: $Re_c = \overline{w} - d \cdot \rho/\mu_c$, $\overline{w}$ — средняя скорость жидкости, ρ — ее плотность и μ_c — вязкость у стенки; R — величина, зависящая от градиента вязкости в слое; при изотермич. течении $R = 1/4$. Наличие градиента вязкости в слое существенно влияет на эффективность теплоотдачи; так, при изменении μ_c/μ от 0,0784 до 58 теплоотдача уменьшается приблизительно в 3 раза. Результаты расчетов сопоставлены с данными измерения местной теплоотдачи при течении масла и показано, что опытные данные отклоняются в сторону меньших значений Nu: при нагревании жидкости на 4—8% и при охлаждении — на 5—15%. А. Р.

24531. Теплоотдача и аэродинамическое сопротивление трубных пучков с перекрестным расположением труб. Казакевич Ф. П., Чередниченко А. В., Теплоэнергетика, 1955, № 11, 35—37

Исследованы теплоотдача и аэродинамич. сопротивление пучков с перекрестным расположением труб в пределах изменения $Re = 3000 \div 22\,000$. Опыты проводились с тремя 10-рядными пучками с одинаковыми относительным поперечным шагом $s_1/d = 1{,}89$ (s_1 — шаг в поперечном направлении, $d = 22$ *мм* — наружный диаметр труб) и относительными продольными шагами $s_2/d = 1{,}5$; 1,75 и 2,0 (s_2 — шаг в продольном направлении). Для исследования применена аэродинамич. труба разомкнутого типа. Критериальное ур-ние получено в виде: $Nu = C \cdot Re^n$, причем для $s_2/d = 1{,}5$, $C = 0{,}327$ и $n = 0{,}59$; для $s_2/d = 1{,}75$, $C = 0{,}287$ и $n = 0{,}6$ и для $s_2/d = 2{,}0$, $C = 0{,}282$ и $n = 0{,}6$. Практически теплоотдача пучков с перекрестным расположением труб может рассчитываться по ф-лам нормативного метода расчета котельных агрегатов ВТИ-ЦКТИ применительно к шахматным пучкам. Данные по аэродинамич. сопротивлению обрабатывались на основании ур-ния: $Eu = k \cdot Re^m$, причем для пучка с числом рядов z при изотермич. потоке получена зависимость: $\Delta p = 1{,}74 z \cdot Re^{-0{,}16} (\gamma w^2/2g)$ *мм* вод. ст., где γ *кг/м³* — уд. вес газа и w *м/сек* — скорость газового потока. Ю. П.

24532. О линиях адиабатического охлаждения систем с переменной температурой жидкости. Сато, Ямадзаки (非恒液温断熱冷却線の定義と式の誘導. 佐藤敬夫, 山崎章), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1954, **18**, № 5, 212—215 (япон.; рез. англ.)

Выведены ур-ния линий адиабатич. охлаждения систем с переменной т-рой жидкости. При выводе принято, что отношение кол-ва сухого газа к сумме кол-в жидкости и ее пара ($1/H_s$) является характеристич. величиной. Т-ра жидкости принимается равной т-ре мокрого термометра в газе (t_w). Ур-ние линии адиабатич. охлаждения имеет вид:

$$r_s (H_s - H) = \int_{t_s}^{t} C_g(t)\,dt + \int_{t_s}^{t} C_v(t)\,dt + (H_s - H) \int_{t_s}^{t_w} C_e(t_w)\,dt_w,$$

где H — уд. кол-во паров, r_s — скрытая теплота испарения, t_s — т-ра насыщения, C_g, C_v, C_e — теплоемкости газа, пара и жидкости. При применении усредненных значений теплоемкостей получается следующее приближенное ур-ние: $r_s (H_s - H) = [(\overline{C}_g + H\overline{C}_v) + \alpha (H_s - H)\,\overline{C}_e](t - t_s)$, где $\alpha = (t_w - t_s)/(t - t_s)$. Линии адиабатич. охлаждения, определяемые выведенными ур-ниями, при одинаковых условиях совпадают с линиями адиабатич. насыщения. В. К.

24533. Новые исследования в области теплопередачи излучением. Куини (輻射傳熱に關する最近の研究について. 國井大藏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, **19**, № 5, 218—223 (япон.)

Обзор. Библ. 68 назв. В. Ж.

24534. О теплопередаче излучением. Куини (解說輻射傳熱. 國井大藏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, **19**, № 5, 253—262 (япон.)

Обзор. Библ. 20 назв. В. Ж.

24535. Физические свойства и коэффициент теплоотдачи. Бём (Stoffwerte und Wärmeübergangszahl. Boehm J.), Energie (München), 1954, **6**, № 10, 326—327 (нем.)

Дополнение. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 2838. Э. П.

24536. Теплоотдача от змеевиков в смесителях. Олдшу, Греттон (Helical coil heat transfer in mixing vessels. Oldshue J. Y., Gretton A. T.), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 12, 615—621 (англ.)

Исследован процесс теплоотдачи от нагревательных (или охлаждающих) змеевиков к жидкости, перемешиваемой в вертикальных смесителях, снабженных пластинчатыми мешалками и перегородками. Обширный опытный материал отображается ур-нием в безразмерной форме для определения коэфф. теплоотдачи h_0: $:h_0 d/k = 0,17\,(N \cdot D^2 \rho/\mu)^{0,67} (C_p \cdot \mu/k)^{0,37} (D/T)^{0,1} (d/T)^{0,5}$, где d — диаметр трубки змеевика; N и D — число оборотов мешалки и ее диаметр; T — диаметр смесительного бака; k, C_p, μ и ρ — теплопроводность, теплоемкость, вязкость и плотность обрабатываемой жидкости. Ур-ние рекомендуется для $\mathrm{Re} = ND^3\rho/\mu$ 400—1 500 000; d/T 0,018—0,036; D/T 0,25—0,58. Проведено также измерение расхода энергии W на перемешивание жидкости в зависимости от размещения перегородок. Найдено, что при размещении перегородок на стенке бака диаметр и расположение змеевика не влияет на W; при удалении перегородок от стенки или при размещении их внутри змеевика W уменьшается. С увеличением Re усиливается теплоотдача и растет потребляемая мощность, причем $h_0 \sim W^l$; при турбулентном движении жидкости ($\mathrm{Re} > 10^4$) $l = 0,22$, а при ламинарном — $l < 0,22$. А. Р.

24537. Теплопередача в двухфазных системах жидкость — газ. **Новосад** (Heat transfer in two phase liquid-gas systems. Novosad Z.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 2, 477—498 (англ.; резюме русс.)
См. РЖХим, 1955, 54141.

24538. Теплопередача при испарении и конденсации. **Утияма** (蒸發または凝縮を伴う場合の十字流における傳熱.内山久), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, **19**, № 5, 290—294 (япон.)
Обзор. В. Ж.

24539. Теплопередача при пленочной конденсации водяного пара, содержащего воздух, на поверхности вертикальной трубы. **Киршбаум, Ветьен** (Wärmeübergang bei Filmkondensation strömenden, lufthaltigen Wasserdampfes am senkrechten Rohr. Kirschbaum Emil, Wetjen K. A.), Chem.-Ingr-Techn., 1953, **25**, № 10, 565—568 (нем.)
Исследования производились на вертикально расположенной медной трубе длиной 1455 *мм*, внутренним диам. 30 *мм* и толщиной стенки 4 *мм*. Через кольцевое пространство, образуемое зазором шириной 5 *мм* между греющей рубашкой и опытной трубой, протекал в направлении сверху вниз водяной пар, содержащий воздух; внутри трубы протекала охлаждающая вода в направлении снизу вверх, т-ра стенки трубы и паровоздушной смеси измерялась термоэлементами. Наличие в паре воздуха существенно ухудшает условия теплопередачи. Даны ур-ния для определения коэфф. теплоотдачи α_1 от паровоздушной смеси к стенке трубы, который зависит от $\alpha_п$ для чистого пара, $\alpha_в$ для чистого воздуха и от конц-ии воздуха в паре. Расхождения между расчетными и опытными значениями α_1 в среднем достигают $\pm$ 5%. Если состояния паровоздушной смеси на входе и на выходе значительно отличаются друг от друга, то определение α_1 рекомендуется вести методом графич. интегрирования. Р. Г.

24540. Теплопередача в гранулированном слое. **Маэда** (充塡層の傳熱.前田四郎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 5, 212—217 (япон.)
Обзор. Библ. 37 назв. В. Ж.

24541. Теплопередача при конденсации паров в смеси с газами. **Мидзусина** (物質移動を伴う傳熱.冷却凝縮器について. 水科篤郎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, **19**, № 5, 224—229 (япон.)
Обзор. Библ. 36 назв. В. Ж.

24542. Теплопередача в градирнях. **Кудзуока** (冷水塔の傳熱. 葛岡常雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, **19**, № 5, 230—235 (япон.)
Обзор. Библ. 22 назв. В. Ж.

24543. Коэффициент теплопередачи в ребристых и плавниковых поверхностях нагрева. Из проекта норм теплового расчета котельного агрегата.—, Теплоэнергетика, 1955, № 2, 52—54
Приведены основные конструктивные характеристики ребристых экономайзеров ВТИ и ЦККБ; ребристых и ребристозубчатых воздухоподогревателей; чугунных плитчатых воздухоподогревателей типа «Каблиц» Кусинского з-да. Даны номограммы для вычисления коэфф. теплопередачи для указанных элементов котельного агрегата и для шахматных пучков плавниковых труб. Л. Р.

24544. Теплопередача в колосниковых решетках. **Линден** (Wärmeübertragung an Roststäbe. Linden A. J. ter), Allgem. Wärmetechnik, 1953, 4, № 5/6, 107—110 (нем.)
Анализируются процессы передачи тепла конвекцией и лучеиспусканием от слоя горящего топлива к колосникам (К) и процесс охлаждения К воздухом. Рассмотрение относится как к стационарным, так и к механич. К. Рекомендуется новая конструкция К: поверхность головки К, соприкасающаяся со слоем топлива, выполняется не гладкой, а с желобом, который заполняется золой и шлаком, образующими постоянный изолирующий слой. Указанное мероприятие приводит к существенному снижению т-ры К, что увеличивает срок их службы. Решетка такой конструкции испытана для углей с низкой т-рой плавления шлака. Потребный расход воздуха на 1 $м^2$ площади решетки при 150° составляет 1200 $м^3/час$. Потеря напора $\sim$4 $кг/м^2$. Р. Г.

24545. Аккумулирование и передача тепла при умеренных температурах. I. Глауберова соль как материал для аккумулирования тепла. **Ходжинс, Гофман** (The storage and transfer of low potential heat. I. Glauber's salt as a heat storage material. Hodgins J. W., Hoffmann T. W.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 4, 293—302 (англ.)
Экспериментально исследована применимость глауберовой соли ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) (I) для аккумулирования тепла солнечной радиации. Т-ра плавления I 33°, и она в интервале т-р между 50 и 27° может аккумулировать (главным образом за счет теплоты плавления) почти в 5 раз больше тепла, чем равный объем воды. Для интенсификации процесса кристаллизации (К) при использовании аккумулированного тепла в I вводится 4% буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), кристаллы которой играют роль центров К. Исследовались характер К на поверхности охлаждения для выяснения оптимальной формы разервуаров для I, а также эффективность теплоотдачи от I к окружающему воздуху. Установлено, что некоторое отслаивание буры в жидкой I не приводит к заметному ухудшению ее К. Процесс К происходит непосредственно на поверхности теплообмена с образованием твердой кристаллич. структуры; кристаллы не отделяются даже при интенсивном движении жидкости. Низкая теплопроводность кристаллов I приводит к резкому ухудшению теплоотдачи со временем; при этом не все тепло может быть отдано в период К и действительная емкость I по аккумулированному теплу снижается в некоторых случаях до 16,5% от теоретич. Для уменьшения этого эффекта в хранилищах I должна обеспечиваться К в тонких слоях. Коэфф. теплоотдачи при протекании воздуха над кристаллизующейся I колеблется от 11

ккал/м² час град в начальный момент до 6,5 *ккал/м² час град* через 3 часа после начала К. А. Р.

24546. Новые промышленные печи. Дебус (Industrieöfen, moderne Wärmemaschinen. Debus Friedrich), Werkstatt und Betrieb, 1955, **88**, № 4, 157—163 (нем.; рез. англ., франц.)

Конструкции современных промышленных печей, их регулирование и управление. Н. Б.

24547. Применение малых промышленных печей. Генрих (Applications of small industrial ovens. Gehnrich Herman), Industr. Heat., 1955, **22**, № 5, 1019—1020, 1022, 1024, 1026, 1028, 1030 (англ.)

Указаны конструктивные особенности, рабочие характеристики и области применения малых камерных и туннельных печей с обогревом газовым пламенем или конвекцией с циркуляцией теплоносителей. А. Р.

24548. Индукционная печь. Коваржик (Indukční pec. Kovařík Boh.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 7, 301—302 (чеш.)

Приведена конструкция лабор. индукционной печи с т-рой нагрева 400—550°. Е. С.

24549. Низкочастотные индукционные печи для плавки и нагрева. Трелор (Low-frequency induction melting and heating. Treloar R. K.), Australas. Engr, 1955, **46**, June, 62—69 (англ.)

Изложен принцип действия и конструкции индукционных нагревательных печей, работающих на промышленной частоте (50—60 *гц*). Основным преимуществом этих печей, обеспечившим им большое распространение, является отсутствие преобразователей и относительная простота конструкции. Такие печи изготавливаются мощностью свыше 500 *квт* и применяются в произ-ве Al и его сплавов, а также в произ-ве Sn- и Pb-сплавов. Индукционные печи отличаются высоким к. п. д., совершенным перемешиванием расплавляемых металлов, легкостью контроля и управления технологич. процессом. А. Р.

24550. Проектирование нефтеперерабатывающих установок. Часть II. Росс (Plant calculations for petroleum technologists. II. Ross T. K.), Petroleum, 1955, **18**, № 4, 130—133 (англ.)

Кратко изложены основные законы изменения состояния газов, рассмотрены теоретич. циклы (цикл Карно, циклы при постоянных объеме и давлении); приведены ур-ния для расчета одно- и многоступенчатого сжатия. Рассмотрен обратный (холодильный) цикл Карно, цикл паровой компрессионной холодильной машины и дано выражение к. п. д. для абсорбционной холодильной установки. Приведены расчетные примеры. Часть I см. РЖХим, 1955, 39307. Ю. П.

24551. Применение моноэтаноламина в производстве сухого льда. Тезиков А. Д. В сб.: Холодильн. техника, М., Госторгиздат, 1955, 180—197

Приведены сведения о свойствах моноэтаноламина (I) и его водн. р-ров; описаны реконструкция агрегата з-да «Сухой лед» для замены р-ра поташа р-ром I, методика и результаты испытаний агрегата; дано сравнение показателей работы агрегата на р-рах поташа и I. Г. Р.

24552. Определение количества водяных паров во влажном углекислом газе. Тезиков А., Холодильн. техника, 1955, № 3, 56—57

Определение содержания влаги в насыщенном водяным паром газе с мол. весом $M_г$ следует производить по ф-ле: $x = (18/M_г\ P^н_п(P - P^н_п)^{-1}$ вес. частей, где $P^н_п$ — давление насыщ. паров воды при данной т-ре и P — общее давление. При определении кол-ва влаги в CO_2 ф-ла приобретает вид: $x = 0{,}41\ P^н_п\ (P - P^н_п)^{-1}$. Приведена таблица $P^н_п$ и x для т-р от +30 до —40° при $P = 735{,}5$ *мм* рт. ст. А. Р.

24553. Удаление неконденсирующихся газов из систем фреоновых холодильных установок. Карнов Б. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, **9**, 70—77

Рассмотрены особенности удаления неконденсирующихся газов (воздуха) из фреоновых систем и приведены номограммы для определения состава паровоздушной смеси, выходящей из воздухоотделителя, в зависимости от общего давления и т-ры для NH_3, фреона-12 и фреона-22. Потери хладоагента через воздухоотделитель тем больше, чем больше его мол. вес и парц. давление. При равных условиях потери фреонов в 3—4 раза больше потерь NH_3. Для снижения потерь фреонов целесообразно паровоздушную смесь, отобранную из конденсатора или ресивера, сжимать небольшим вспомогательным компрессором перед воздухоотделителем до давления, превышающего давление конденсации, и охлаждать ее в воздухоотделителе до т-ры более низкой, чем т-ра кипения в установке. Приведена схема воздухоотделительной установки, в которой потери фреона-12 снижаются в несколько раз. Г. Р.

24554. Миграция влаги в герметических холодильных установках. Брискен (Moisture migration in hermetic refrigeration systems. Brisken W. R.), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 7, 42—49, 109—110 (англ.)

Изучено распределение влаги при различных рабочих условиях в герметич. холодильных установках. Опыты проводились на двух установках холодопроизводительностью 16 600 и 25 000 *ккал/час* с фреонами-12 и -22. Содержание влаги в парах хладоагента определялось кондуктометрич. способом. Миграция влаги в исследованных установках протекает различно, что объясняется различием свойств хладоагентов. Опытные данные, характеризующие изменение влагосодержания в различных точках (на входе в конденсатор, на выходе из испарителя) во времени, представлены в графич. форме. Они могут быть использованы при заводских испытаниях аналогичных холодильных установок. Ю. П.

24555. Пароструйные холодильные установки в технике кондиционирования. Бирхлер (Dampfstrahlkälteanlagen in der Klimatechnik. Birchler), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 4, 11 (нем.)

Для создания вакуума с целью понижения т-ры кипения воды, используемой в качестве охлаждающей среды при кондиционировании воздуха, рекомендовано применять пароструйные насосы. Отмечена возможность использования в них отработанного пара. Приведены некоторые расчетные данные и схема одноступенчатой пароструйной холодильной установки. См. также РЖХим, 1955, 25386. В. К.

24556. Получение холода на японских заводах Мисаки. Такахаси (日本冷蔵三崎工場の展望. 高橋金吾),冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, **30**, № 331, 55—63 (япон.)

24557. Усовершенствования в области выпаривания теплочувствительных жидкостей. Ривелл (Developments in evaporation with particular reference to heat-sensitive liquors. Reavell Brian N.), Chem. Age India, 1954, **5**, № 3, 41—48 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 15563.

24558. Исследование уноса солей с паром при помощи радиоактивных изотопов. Стырикович М. А., Стерман Л. С., Сурнов А. В., Теплоэнергетика, 1955, № 2, 43—46

Загрязнение пара в-вами, содержащимися в котловых водах, обусловлено как растворимостью этих в-в в паре, так и уносом капельной влаги. Проведено ис-

следование методом радиоактивных изотопов степени загрязнения пара за счет капельного уноса. Этим методом определялась влажность (коэфф. выноса), исчисляемая сотыми и тысячными долями процента, т. е. такая, которая обеспечивает допустимое солесодержание в паре (до 0,1—0,2 *мг/кг*). При относительно высоких значениях влажности применялся также солевой метод. Сопоставлены данные, полученные различными методами. Сделан вывод, что если унос солей связан исключительно с уносом паром капельной влаги, значения коэфф. выноса основных электролитов, содержащихся обычно в котловых водах ($NaCl$, Na_2SO_4, $NaOH$), могут быть приравнены влажности пара.
Л. Р.

24559. Из истории развития теплового насоса. Вирт (Aus der Entwicklungsgeschichte der Wärmepumpe. Wirth Elias), Schweiz. Bauzeitung, 1955, **73**, № 42, 647—651 (нем.)

24560. О движущей силе H_w — H. Сато, Ямадзаки (推進力としての (H_w—H) について. 佐藤敬夫, 山崎章), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 11, 553—555 (япон.; рез. англ.)

Рассмотрен процесс тепло- и массообмена при непосредственном взаимодействии газа и жидкости. Предложено новое выражение движущей силы процесса (H_w — H), где H_w и H — теплосодержания насыщенного и ненасыщенного влажного воздуха при данной т-ре, и обсуждена обоснованность известного эмпирич. соотношения, введенного Льюисом: $h/k' = C_н$, где h — коэфф. теплоотдачи, k' — коэфф. массоотдачи и $C_н$ — теплоемкость влажного воздуха. Ю. П.

24561. Определение и значение потенциалов в ректификации. Брюссе, Шахвекилян (Définition et signification de potentiels dans les phénomènes de rectification. Brusset Henry, Chahvékillian Edgar), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 25, 2424—2426 (франц.)

Массообмен при ректификации в адиабатич. насадочной колонне выражается дифференциальным ур-нием: $G\partial y_i/\partial z + Q_G \partial y_i/\partial t = L\partial x_i/\partial z - Q_L \partial x_i/\partial t = \sigma k_G a (y_i^* - y_i)$, которое составлено для компонента i смеси. В нем G и L — молярные потоки пара и жидкости в колонне; Q_G и Q_L — молярные кол-ва пара и жидкости, удерживаемые в колонне на единицу высоты насадки; x_i, y_i — молярные доли компонента в жидкости и паре в сечении колонны, отстоящем на расстоянии z от основания слоя насадки; t — время; σ — площадь поперечного сечения колонны; $k_G a$ — коэфф. массоотдачи; y_i^* — равновесное содержание компонента в паровой фазе. Представляется возможным найти функцию φ_i, которая будет удовлетворять соотношениям: $(y_i - Rx_i)/(1 - R) = \partial\varphi_i/\partial\tau$ и $-(h_G \cdot y_i + h_L x_i) = \partial\varphi_i/\partial n$, где: $R = L/G$; $\tau = Dt$, причем $D = G - L$; $n = z/H$ (здесь $H = G/k_G a$ — высота, эквивалентная единице переноса); $h_L = HQ_L$; $h_G = HQ_G$. Путем ряда математич. преобразований показано, что $\partial\varphi_i/\partial u = -x_i$ и $\partial\varphi_i/\partial\nu = -y_i$, причем $u = \tau R/(1 - R) + h_L n$ и $\nu = -\tau/(1 - R) + h_G \cdot n$. Таким образом, функция φ_i играет роль потенциала и определяет через переменные u и ν конц-ии x_i и y_i в любой точке насадки и в любой момент времени. Ю. П.

24562. Экстрактивная дистилляция. Ямамото (抽出蒸溜について. 山本寛), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, **12**, № 5, 159—164 (япон.)

24563. Упрощенный метод составления материального баланса абсорбера. Томпсон, Фригар (Take this short-cut in computing absorber material balance. Thompson R. B., Frigar E. D.), Petrol. Refiner, 1953, **32**, № 4, 145—148 (англ.)

Изложен упрощенный метод составления материального баланса абсорбера, применяемого для извлечения газообразных продуктов переработки нефти (этана и т. д.) газолином. Метод иллюстрируется числовыми примерами. В. Р.

24564. Адиабатическая абсорбция хлористого водорода. Кантика, Хинклифф (The adiabatic absorption of hydrogen chloride. Kantyka T. A., Hinckliеff H. R.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1954, **32**, № 4, 236—243 (англ.)

Описан метод адиабатич. абсорбции (АА) HCl из отходящих газов процессов хлорирования углеводородов. При обычной абсорбции HCl наибольшим затруднением является отвод тепла из зоны р-ции. АА проводится при т-ре кипения к-ты. При этом часть воды переходит в пар. Получаемая при АА к-та имеет крепость 28—36%. Загрязнение отходящих газов хлором, органич. продуктами и водяными парами на качестве к-ты не отражается, так как высокая т-ра процесса предотвращает возможную конденсацию примесей. Исследование АА было проведено в лабор. и производственных условиях. Эффективность АА выражалась в частных коэфф. абсорбции через газовую пленку, в единицах переноса и высотой, эквивалентной одной теоретич. тарелке. Установлена прямая зависимость коэфф. абсорбции от скорости газа. Описана схема установки. Указывается, что колонна диам. 150 *мм* и высотой 1,5 *м*, заполненная керамич. кольцами Рашига диам. 16 *мм* на высоту 1,2 *м*, может обеспечить получение 0,13 *м³/час* 30% к-ты из газа, содержащего до 30% примесей. Расход газа при этом равен 28 *м³/час*.
С. К.

24565. Очистка воздуха адсорбцией по способу «сорбоген-I». Кале (Luftreinigung durch Adsorption nach dem Sorbogen I-Verfahren. Kahle Heinrich), Chem.-Ingr.-Techn., 1954, **26**, № 2, 75—81 (нем.)

Описан способ очистки воздуха от водяного пара, углекислоты и ацетилена при помощи активированного угля «карботокс» в установках для разделения воздуха. Десорбция адсорбированных примесей производится путем продувки чистого азота при той же т-ре. Проведены результаты лабор. опытов при атмосферном давлении и полузаводские испытания, проведенные под давл. 6,5 *ата*. Показано, что наилучшим сорбентом является уголь «карботокс» с размером зерна 1—2 *мм*. Описана опытная установка для непрерывной очистки газа в двух поочередно работающих адсорберах. Содержание примесей в очищенном воздухе: $CO_2 < 0{,}1$ млн. долей, $C_2H_2 < 0{,}01$ млн. долей, $H_2O < < 0{,}001$ *г/м³*. Преимущества описанного способа по сравнению со старым способом очистки воздуха: экономичность работы, возможность располагать установку на открытом воздухе, безопасность произ-ва, удаление из воздуха кроме CO_2, C_2H_2 и H_2O также других возможных примесей, отсутствие сточных вод. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 7957. Я. З.

24566. Методы распределения вещества между двумя фазами в лаборатории и технике. Мецш (Methoden der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen in Labor und Technik. Metzsch F. A. v.), Chemiker-Ztg, 1954, **78**, № 13, 423—426 (нем.)

Описан способ вычисления коэфф. распределения на основании эксперим. данных, полученных в результате многократного встряхивания р-ра со свежей экстрагирующей жидкостью. Приведены схемы приборов, применяемых для проведения процесса распределения

в-ва между двумя фазами. Дан краткий обзор различных процессов экстракции при взаимодействии твердой, жидкой и газообразной фаз и приведены отдельные примеры тих процессов. Начало см. РЖХим, 1955, 48049. В. Ж.

24567. **Способ улучшения экстрагирования. Уигандт, Фон Берг** (Key to better extraction. Wiegandt H. F., Von Berg R. L.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 7, 183—188 (англ.)

Сравнительно низкая эффективность экстракторов объясняется малой степенью турбулентности взаимодействующих фаз. Она может быть увеличена при механич. перемешивании. Получили распространение пульсационные экстракционные колонны (ПЭК), отличающиеся высокой эффективностью; они выполняются с ситчатыми тарелками или в виде тарелок с насадкой. В насадочных ПЭК с повышением степени турбулентности улучшаются условия взаимодействия фаз: уменьшается размер капелек, вырастает их поверхность и уменьшается высота, эквивалентная теоретич. ступени (HETS). Дальнейшая турбулизация приводит к стабильному эмульгированию, которое ухудшает условия обмена: HETS начинает возрастать вплоть до достижения точки захлебывания. В ПЭК с ситчатыми тарелками наивысшая эффективность достигается в области малых значений произведения амплитуды на частоту, когда в пространстве между тарелками на протяжении одного цикла жидкость успевает расслоиться. С возрастанием указанного произведения расслоение не успевает произойти и режим работы ПЭК с тарелками становится аналогичным режиму работы насадочной ПЭК с характерным для нее ходом кривой. Значение HETS для насадочных ПЭК в 3 раза меньше, чем для обычных колонн с такой же насадкой. Затраты энергии на пульсацию несущественны. Насадочные ПЭК проще по устройству, пригодны для обработки загрязненных жидкостей; ПЭК с тарелками более удобны в лабор. практике и характеризуются меньшими HETS. Ю. П.

24568. **Периодическая экстракция в жидкой фазе. Классификация процессов и перспективы их промышленного применения. Пратт** (Batch fractional liquid-liquid extraction: a classification of processes and their possible application in industry. Pratt H. R. C.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 5, 189—200 (англ.; рез. франц.)

Периодическая экстракция в ряде случаев оказывается более удобной, чем непрерывная. Многообразие встречающихся при экстракции жидких смесей классифицируется по числу образующих их компонентов C и числу пар компонентов, образующих частично растворимые смеси N. Наибольший интерес представляют системы с $C/N = 3/1$; $3/2$; $4/1$; $4/2$ и $4/3$. Различают процессы экстракции с одним и двумя р-рителями. Многокомпонентные системы отличаются большой сложностью комбинаций образуемых пар компонентов, но экстракция их осуществляется также с применением одного или двух р-рителей. Существует аналогия между процессами периодич. ректификации и экстракции: паровая и жидкая фазы при ректификации аналогичны экстракту и рафинату при экстракции; подвод тепла в испарителе или отвод его в конденсаторе аналогичны добавке или отбору р-рителя при экстракции. Рассмотрен ряд схем периодич. экстракции и показана аналогия их со схемами периодич. ректификации. Для выделения в-ва, содержащегося в р-ре в небольшом кол-ве, применяется процесс, аналогичный ректификации с полным возвратом флегмы. Рассмотрены схемы установок для периодич. диссоциативной экстракции водн. р-ров слабых к-т или оснований. Описаны основные элементы оборудования (смесители, контактные колонны, устройства для отделения р-рителей). Кратко указаны перспективы применения периодич. экстракции в лабор. и промышленной практике. Ю. П.

24569. **Исследование производительности противоточных экстракционных колонн с сетчатыми тарелками для случая экстракции в системе жидкость — жидкость. Фудзита, Танидзава, Цзян Цзин-гуй** (液々向流目皿塔の液の深さと處理液量. 藤田重文, 谷澤悦, 姜晶圭), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 3, 111—115 (япон.; рез. англ.)

Изучалась гидродинамика противоточных экстракционных колонн с сетчатыми тарелками диам. 56 и 73 *мм*, толщиной 1 и 1,5 *мм*, с диаметром отверстий в пределах 1—4 *мм*. Установлено, что диспергируемая жидкость, поднимаясь снизу вверх по колонне, образует под каждой тарелкой сплошной слой жидкости высотой h_t, необходимый для преодоления гидравлических сопротивлений. Для расчета h_t выведена ф-ла: $h_t = h_\sigma + h_d + h_e$, в которой h_σ — потери напора за счет сил поверхностного натяжения, h_d — потери напора при движении жидкости через отверстия тарелки, h_e — потери напора на сжатие и расширение потоков при движении через тарелку и другие потери. Дается математическое выражение для расчета каждой из перечисленных составляющих потерь напора. Приведено сравнение опытных данных с расчетными значениями h_t. В. Д.

24570. **Пульсационные колонны. Стивенсон** (Pulse columns. Stephenson Richard), Chem. Engng Progr., 1953, **49**, № 7, 340 (англ.)

Пульсационные колонны (ПК) для экстракции в жидкой фазе выполняются из стекла или нержавеющей стали и снабжаются перфорированными тарелками с отверстиями такого диаметра, что движение жидкости через них может происходить только под влиянием механич. воздействия (пульсации). Обычно частота пульсаций составляет ~ 60 в мин., амплитуда 12—23 *мм*. ПК удовлетворительно функционируют уже при разности плотностей фаз около 5%. Недостатками ПК являются небольшая производительность, склонность фаз к эмульгированию, высокая стоимость и необходимость в пульсаторе. Описана конструкция стеклянной лабор. ПК с перфорированными тарелками из нержавеющей стали; число отверстий на тарелке 32 шт., диаметр их 1 *мм*. Внешний диаметр ПК 12,7 *мм*. Предельная нагрузка по органич. жидкости 28,5 *м³/м² час*. Приведены результаты испытаний двух ПК. См. также РЖХим, 1954, 14059. Ю. П.

24571. **Дифференциальные уравнения тепло- и массообмена при контактной сушке. Маковозов М. И.**, Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1955, № 5, 33—36

Приведено ур-ние, описывающее перемещение влаги в процессе контактной сушки и обусловленное действием двух одинаково направленных движущих сил — влагопроводности (диффузия) и термовлагопроводности (термодиффузия), и выведены дифференциальные ур-ния, отображающие явления тепло- и массообмена в рассматриваемом процессе. С. К.

24572. **Воздушная сушка в барабанных сушилках. Спрол** (Rotary air dryer operation. Spraul J. Robert), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 3, Part I, 368—374 (англ.)

Приведены результаты исследования продолжительности сушки разнообразных сыпучих материалов в опытной барабанной сушилке диам. 0,3 *м* и длиной 1,8 *м*. На основе полученных автором эксперим. данных сделан сравнительный анализ расчетных ф-л для вычисления продолжительности сушки, предложенных различными исследователями, и отмечены ограничен-

ность и недостатки этих ф-л с точки зрения возможности их практич. использования. В связи с тем, что продолжительность сушки сильно зависит от незначительного изменения физ. свойств высушиваемого материала сделан вывод, что предложить обобщенное ур-ние для определения продолжительности сушки различных материалов не представляется возможным. Ю. Р.

24573. Анализ работы барабанных сушилок и холодильников. Сейман, Митчелл (Analysis of rotary dryer and cooler performance. Saeman W. C., Mitchell T. R., Jr), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 9, 467—475 (англ.)

Проводится аналогия между процессами, протекающими в барабанных сушилках и холодильниках. Рассмотрены механизмы теплопередачи и перемещения материала. Определяющими параметрами являются кол-во твердого материала, ссыпающегося при вращении барабана с лопастей насадки барабана, объемное соотношение кол-в этого материала и подаваемого воздуха и кол-во материала, находящееся в барабане. Влияние таких параметров, как диаметр, число оборотов и наклон барабана, размер частиц, скорости воздуха и твердого материала, форма и число лопастей, сказывается лишь в той мере, в какой они изменяют определяющие параметры. Для определения заполнения барабана H в $м^3$ выведено ур-ние $H = FL[f(H)DR(\varphi - mv)]^{-1}$, где F — кол-во подаваемого твердого материала, $м^3/мин$; L — длина барабана, $м$; $f(H)$ — функция, величина которой изменяется в зависимости от производительности барабана от 2 до π; D — диаметр барабана, $м$; R — скорость вращения барабана, об/мин; φ — тангенс угла наклона барабана; m — константа, определяемая экспериментально для каждого материала; v — скорость воздуха, $м/сек$. Ур-ние получено на основе эксперим. данных для сушилок и холодильников диаметром от 0,3 до 1,83 $м$. Изучение теплопередачи при нагреве гранулированного нитрата аммония воздухом в аппаратах диам. 0,3—3,36 $м$ показало, что коэфф. теплопередачи зависит от заполнения барабана и в меньшей степени от числа его оборотов. На основании полученных данных проведено сравнение прямотока и противотока и рекомендована последовательность расчетов при проектировании сушилок и холодильников барабанного типа для сыпучих материалов. В. О.

24574. Применение вакуума при сушке. Хас (Anwendung von Vakuum in der Trocknungstechnik. Haas Heinz), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 6, 357—363 (нем.; рез. англ., франц.)

Значительное ускорение сушки и снижение конечной влажности может быть достигнуто при проведении процесса под глубоким вакуумом. Примером может служить сушка электроизоляционной бумаги, остаточная влажность которой должна быть $< 0,1\%$, а допустимая т-ра сушки — ниже 100°. Сушка такой бумаги производится при остаточном давл. $10^{-3} \div 10^{-4}$ $мм$ рт. ст. Приводятся схемы устройства и дано описание вакуум-сушилок, работающих в условиях умеренного и глубокого вакуума. Рассмотрена возможность и целесообразность переодич. применения глубокого вакуума при сушке (напр., в период падающей скорости сушки). Ю. Р.

24575. Механизм сушки влажных материалов сублимацией. Гуйго Э. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, № 9, 61—69

Изучался механизм сушки сублимацией капиллярно-пористых и колл. материалов, а также процесс сублимации чистого льда, полученного из дистилл. воды. Результаты опытов представлены в виде кривых сушки и кривых скорости сушки. Сделан вывод, что механизм сушки разнородных по структуре влажных материалов принципиально одинаков и весьма сходен с механизмом сушки испарением капиллярно-пористых материалов при подводе тепла излучением. Отмечено наличие периодов постоянной и падающей скорости сушки. Проведенное исследование может служить основой для вывода расчетных ф-л по определению длительности сушки сублимацией. П. Ф.

24576. Электрические инфракрасные излучатели в качестве источника тепла. Орличек (Elektrische Ultrarot Strahler als Wärmequelle. Orlicek Adalbert F.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 2, 84—87 (нем.; рез. англ., франц.)

Сушка в текстильной, бумажной и других отраслях пром-сти может успешно осуществляться в электрич. излучательных печах, в которых используется до 85% подведенной электроэнергии. Они выгодно отличаются от огневых и воздушных сушилок меньшими потерями тепла, высокими тепловыми нагрузками на единицу поверхности и независимостью между процессами тепло- и массообмена. Приведены сведения о некоторых типах излучателей (газонаполненные лампы, прутки из карбида Si, нагреватели в кварцевых трубках и темные (650°) излучатели). С. К.

24577. О кинетике и термодинамике процессов измельчения. II. Применение радиоактивных изотопов. Хюттиг, Зимм, Главич (Zur Kinetik und Thermodynamik der Zermahlungsvorgänge. II. Die Anwendung radioaktiver Isotope. Hüttig G. F., Simm W., Glawitsch G.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 5, 1124—1132 (нем.)

Исследован процесс размола стеклянного порошка в шаровой мельнице. После размола в течение времени τ образец порошка классифицировали на 7 классов с размерами частиц в μ: 0—65; 65—132; 132—184; 184—232; 232—260; 260—322; 322—412. Для изучения кинетики размола стеклянный порошок в одном из классов заменялся порошком, меченным радиоактивным Co^{60} (изотоп добавляли в стеклянную массу при варке), с частицами того же размера и определялось кол-во активного материала, переходящего в другие классы. Опыты подтверждают предложенное ранее ур-ние (РЖХим, 1955, 33644). И. С.

24578. О методах расчета производительности барабанных мельниц и определения размалываемости материалов. Товаров В. В., Тр. Гос. Всес. ин-та по проектир. и н.-и. работам в цементн. пром-сти, 1953, № 16, 137—183

Приведен сравнительный анализ разработанных советскими учеными различных методов расчета производительности барабанных мельниц (БМ). Сделан вывод, что задача расчета производительности этих мельниц, несмотря на ее сложность, в основном разрешена. Дан также анализ различных методик определения размалываемости материалов. Отмечаются положительные стороны методики Гипроцемента для определения производительности БМ: введение в методику расчета полезной мощности (с которой мелющие тела воздействуют на размалываемый материал) и величины коэфф. эффективности, отражающих влияние основных факторов, обусловливающих производительность мельниц и позволяющих тесно связывать результаты лабор. определений размалываемости с характеристиками работы промышленных мельниц. Указано, что все существующие методики нуждаются в ряде изменений и дополнений; перечислены основные вопросы, требующие дальнейшей эксперим. и теоретич. разработки. Л. Р.

24579. Новые сведения о процессах грохочения. Часть II. Устранение закупоривания отверстий сита. Бател ь (Neue Erkenntnisse über Siebvorgänge. Zweiter Teil: Siebverstopfungen und ihre Beseitigung. Batel W.), VDI-Zeitschrift, 1955, **97**, № 14, 417—424 (нем.)

Рассмотрен процесс закупоривания сита (ЗС) в предположении, что частица влажного материала, удерживаемая в отверстии сита силами поверхностного натяжения воды, является гармонич. осциллятором. Описаны опытная установка и результаты эксперим. изучения причин, вызывающих ЗС, и способов его устранения. Установлено, что степень ЗС может быть уменьшена путем: нагревания просеиваемого материала для удаления из него капиллярной жидкости; увеличения краевого угла между нитями сита и капиллярной жидкостью подбором соответствующего материала для сита (найлон, саран и др.); выбора надлежащей формы отверстий сита; увеличения амплитуды колебания сита до оптимального значения. Отмечено, что при изготовлении нитей сита из кремнийорганических пластмасс достигается такое же снижение ЗС, которое соответствует нагреванию металлич. сита до 100° при высушивании просеиваемого материала, и что оптимальное отношение размеров отверстий сита составляет 1 : 5. Часть I см. РЖХим, 1956, 15041. В. Р.

24580 К. **Назначение и способы использования различных аппаратов в химической промышленности. Сануси-Ламбри** (Tudjuan dan tjara bekerdja aparat-aparat rentuk industri kimia. Sanusi Lambri E., Diusahakan dari naskah G., Wertwijn dan Ir. F. H. C. Barkhuijsen, Djakarta, H. Stam, 164 hal., 46 Rp.) (индонез.)

24581 К. **Основы теплопередачи. Изд. 3-е переработ. и доп. Гребер, Эрк** (Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. 3. völlig neubearb. Aufl. Gröber Heinrich, Erk Siegmund. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer, 1955, VIII, 428 S., 37.50 DM) (нем.)

24582 Д. **О применениях гидродинамики в кинетике растворения твердых частиц. Аксельруд Г. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Донецк. индустр. ин-т, Львов, 1955

24583 Д. **Исследование процесса перегонки и ректификации этилового спирта на насадочных колоннах. Цыганков П. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1955

24584 П. **Аппараты для фильтрации газов** (Apparatus for filtering gasses) [Sponcel, Ltd]. Англ. пат. 711735, 7.07.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № **3**, 43 (англ.)]

В корпусе фильтра установлены два соосных перфорированных цилиндра, пространство между которыми заполнено регенерированной целлюлозой. Проницаемость слоя целлюлозы может изменяться при изменении степени ее сжатия. А. Б.

24585 П. **Газоочистительный аппарат. Хедберг** (Gas cleaning apparatus. Hedberg Carl W. J.) [Research Corp.]. Пат. США 2708486, 17.05.55

Запатентован комбинированный, двухступенчатый электромеханич. газоочистительный аппарат, обе ступени которого размещены в общем корпусе. Первой по газопотоку ступенью очистки является пластинчатый электрофильтр с горизонтальным ходом газа, комплектом коронирующих и осадительных электродов и отдельным бункером для приема уловленной пыли. Вторая ступень очистки газа состоит из двух отдельных батарейных циклонов, параллельных по газопотоку, но размещенных на различной высоте в двух отделениях, на которые вторая ступень разделена посредством системы подпорных газораспределительных перегородок. Ю. С.

24586 П. **Газоочистительный аппарат. Хедберг, Уинтермут** (Gas cleaning apparatus. Hedberg Carl W. J., Wintermute Harry A.) [Research Corp]. Пат. США 2708487, 17.05.55

Запатентован комбинированный газоочистительный аппарат, в котором первой по ходу газа ступенью газоочистки служит пластинчатый электрофильтр с горизонтальным потоком газа. Вторая ступень — батарейный циклон, соединенный с электрофильтром посредством подпорной газораспределительной решетки. Подача газа в циклон регулируется таким образом, что через циклон проходит только от одной до двух третей газа, выходящего из электрофильтра. Ю. С.

24587 П. **Предохранительное устройство, применяемое для электрофильтров в производстве генераторного газа. Купер, Сайкс** (Safety divices for use with electrostatic precipitators in coal-gas manufacture. Cooper C., Sykes W.) [Holmes Co., Ltd, W. C.]. Англ. пат. 718361, 10.11.54 [Fue Abstrs, 1955, **17**, № 3, 42 (англ.)]

Устройство состоит из вспомогательной камеры в виде цилиндрич. корпуса с перегородками, помещенной в газоходе непосредственно перед электрофильтром. Камера несет на себе взрывную головку, при подвижке или разрыве которой отключается агрегат питания электрофильтра током высокого напряжения; закрываются задвижки входа и выхода газа электрофильтра и открывается выход газа в байпасный газоход. Ю. С.

24588 П. **Способ предотвращения осаждения пыли вследствие электростатического эффекта. Тролар** (Perfectionnements apportés aux procedés pour remédier au dépôt de poussières par effet électrostatique, notamment sur des disques sonores. Trolard P.). **Франц. пат.** 1075616, 19.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 399 (франц.)]

Запатентован способ обработки поверхности, имеющий целью предотвращение аккумуляции на ней статич. электрич. зарядов вследствие трения. Способ состоит в покрытии поверхности р-ром или обмазкой, содержащими катионоактивные в-ва. Ю. С.

24589 П. **Отделение взвешенных частиц от промышленных газов** (Method of and apparatus for separating suspended particles from industrial gazes) [Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd]. Англ. пат. 713985, 18.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2502 (нем.)]

Узкий кольцеобразный поток очищаемого газа подается вертикально вниз в жидкостную ванну (напр., со скоростью 15,2—87,5 *м/сек*), из которой выходит вертикально вверх и освобождается от захваченной жидкости. Перед промывкой газ может быть предварительно ионизирован. Ю. С.

24590 П. **Мокрый способ обработки газов. Холмберг** (Method of treating gases by the wet process. Holmberg T. F.). Англ. пат. 717884, 3.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 3, 40 (англ.)]

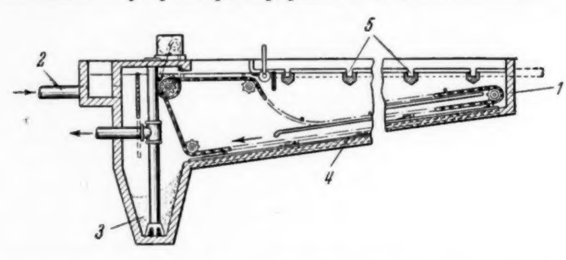
Газы пропускают через трубу Вентури, в узкую часть которой впрыскивается вода с такой же скоростью, как и скорость газа. Жидкость может быть р-рителем одного из компонентов газовой смеси (напр. вода при извлечении SO_2 из отходящих газов). Г. Р.

24591 П. **Отстойник. Даллас** (Settling tank. Dallas James L.). Пат. США 2708520, 17.05.55

Отстойник (см. рис.) для отделения взвешенных в жидкости твердых частиц имеет продолговатый резервуар *1*, в который жидкость входит через трубу *2* над сборником осадка *3*. Резервуар имеет наклонное днище *4*, устроенное так, что высота слоя жидкости

30*

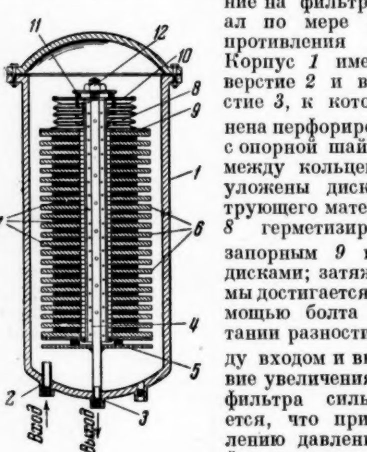
у входа вдвое больше, чем у выхода. В боковых стенках по длине *1* устроен ряд прорезей *5* для постепенного



удаления части жидкости по мере ее очистки. А. Р.

24592 П. Саморегулирующийся ребристый фильтр. Флек, Амон (Self-adjusting edge-filter. Fleck William P., Amon Henry J.). Пат. США 2692686, 26.10.54

Предложен ребристый фильтр для жидкостей (см. рис.), отличающийся способностью уменьшать давление на фильтрующий материал по мере увеличения сопротивления фильтрации. Корпус *1* имеет входное отверстие *2* и выходное отверстие *3*, к которому присоединена перфорированная труба *4*, с опорной шайбой *5*. На шайбе между кольцевыми дисками *6* уложены диски *7* из фильтрующего материала и сильфон *8* герметизированный между запорным *9* и натяжным *10* дисками; затяжка всей системы достигается шайбой *11* с помощью болта *12*. При возрастании разности давлений между входом и выходом вследствие увеличения сопротивления фильтра сильфон *8* сжимается, что приводит к ослаблению давления на систему фильтрующих дисков. А. Р.



24593 П. Уплотнительное устройство для фильтрпрессов. Хит, Хит (Outside cloths for the filtering cloths of filter presses. Heath J. S., Heath C. R.). Англ. пат. 709077, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 10, ii 521 (англ.)]

Патентуется внешняя ткань, предназначенная для совместного использования с фильтрующей тканью в фильтрпрессе. Внешняя ткань состоит из средней части, изготовленной из редкого полихлорвинилового полотна и окруженной по периметру полосою из обычной полихлорвиниловой ткани. Эта полоса создает герметичное уплотнение на периферийной части плиты. В. Р.

24594 П. Метод и приспособление для фильтрации жидкостей (Procédé et dispositif pour le filtrage des liquides) [Ets Filtrox Soc. An.]. Франц. пат. 1067652, 17.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 933 (франц.)]

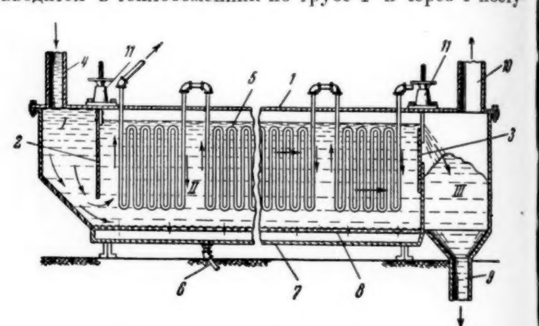
При фильтрации жидкостей с применением вспомогательного фильтрующего в-ва, которое подают в фильтр вместе с жидкостью или независимо от нее, непрерывно измеряют прозрачность фильтрата и полученные при измерениях импульсы используют для автоматич. регулирования подачи вспомогательного в-ва, что обеспечивает непрерывное получение фильтрата с оптимальной прозрачностью. Э. К.

24595 П. Приведение жидкости в движение при помощи вибрирующего приспособления. Мюллер (Vorrichtung zum Bewegen einer Flüssigkeit mittels eines vibrierenden Organs. Müller Hans). Швейц. пат. 295385, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11266 (нем.)]

Мешалке для перемешивания или эмульгирования сообщается вибрационное движение с помощью шарнира, находящегося у входа вала ее в аппарат, причем для этой цели используется привод мешалки. Г. Р.

24596 П. Метод эффективного теплообмена между мелкодиспергированным материалом и жидкостью (Method and apparatus for effecting heat transfer between pulverulent materials and a fluid medium) [Aluminium Lab., Ltd]. Англ. пат. 693868, 8.07.53

Теплообменник (см. рис.) для охлаждения или нагревания мелкораздробленного материала (М) состоит из горизонтального кожуха *1*, разделенного подвижными перегородками *2* и *3* на три секции I, II и III. М вводится в теплообменник по трубе *4* и через I поступает в II, снабженную элементами *5*, по которым протекает жидкий теплоноситель. В II по трубе *6* через газовую камеру *7* и днище *8*, сделанное из пористой перегородки, подается воздух или другой газ, который поддерживает М в псевдоожиженном состоянии между *5*. Обработанный М переходит в III и удаляется по трубе *9*; отделившийся в этой секции воздух отводится по трубе *10*. Перемещением *2* и *3*, осуществляемым с помощью устройств *11*, регулируется колич. поступающего М и его уровень в III. А. Р.



24597 П. Пароконденсационная установка. Гердтс (Steam and steam-condensate plants. Gerdts G. F.). Англ. пат. 697425, 23.09.53

Пароконденсационная установка снабжается обратными клапанами, один из которых закрывается, чтобы предупредить попадание в нее атмосферного воздуха, когда давление в установке падает; другой клапан в это время открывается, чтобы пропустить коррозионно неактивный газ, напр. азот или воздух с добавкой ингибитора. Приводятся схемы пароконденсационных установок с соответствующими пояснениями. Н. С.

24598 П. Удаление с поверхностей нагрева отложений, содержащих масло, органическими растворителями. Келлер (Beseitigung von ölhaltigen Ablagerungen auf Wärmeubergangsflächen durch organische Lösungsmittel in der Dampfphase. Keller Alfred) [Keller und Bohacek]. Пат. ГДР 7759, 7.08.54

Для удаления отложений, содержащих масло, подают р-ритель к обрабатываемой поверхности нагрева в парообразном состоянии и создают условия, обеспечивающие его конденсацию и непрерывный отвод жидкой фазы. В качестве р-рителя применяют хлорзамещ. углеводороды (напр., трихлорэтилен). Для предупреждения коррозии металла под действием паров HCl,

которые могут выделяться при обработке замасленной поверхности указанными р-рителями, следует пользоваться ингибиторами (напр., фенолом, диэтиламином, дибензилсульфидом и др.). Присутствие HCl способствует удалению отложений неорганич. происхождения. Перевод р-рителя в парообразное состояние осуществляется в спец. испарителе, который трубопроводом соединяется с обрабатываемой поверхностью; обогащенный маслом сконденсированный р-ритель поступает через шламо-и водоотделители в сборный бак и снова перекачивается насосом в испаритель. Приводится схема установки. Н. С.

24599 П. Способ выпаривания растворов с применением термокомпрессии (Haihdutusmenetelmä, jossa höyryt puristetaan kokoon) [Metallgesellschaft A.-G.]. Фин. пат. 26803, 10.02.54

Патентуется способ выпаривания кислых, щел. и других корродирующих жидкостей, которые циркулируют через нагревательный и выпарной аппараты при действии эрлифта, с использованием сжатого вторичного пара в нагревательном аппарате. М. Т.

24600 П. Диффузия газов в жидкости (Diffusion of gases in liquids) [Gibbs, Inc., F. S.]. Англ. пат. 694918, 29.07.53

Предлагаются две конструкции смесителей газа с протекающей жидкостью, использующие трубки с газопроницаемыми стенками (ГТ), изготовляемые из сплавленного глинозема, содержащего около 90% окиси алюминия, или из губчатого металла. В первом варианте (см. рис. 1) ГТ *1* расположена вдоль оси

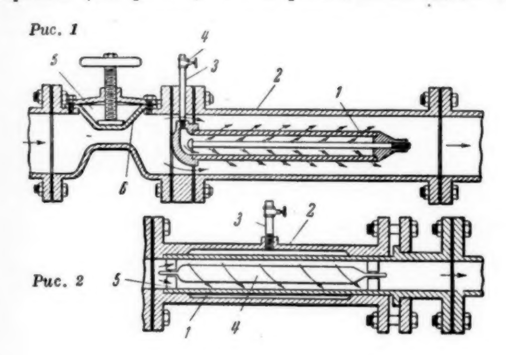

Рис. 1

Рис. 2

трубопровода *2*; газ поступает по трубке *3* через кран *4* и равномерно диффундирует в пространство мужду *1* и *2*; скорость жидкости регулируется вентилем *5* с эластичной диафрагмой *6*. Во втором варианте (см. рис. 2) ГТ *1* расположена в кожухе трубы *2*. Газ подается по трубке *3* и диффундирует в кольцевое пространство между *1* и центральным стержнем *4*. Спец. радиальные элементы *5* обеспечивают вихревое движение жидкости в кольцевом пространстве и способствуют лучшему контактированию газа с жидкостью. А. Р.

24601 П. Способ и устройство для обработки жидкостей или газов газами, преимущественно для осуществления массообмена между жидкостями и газами. Фрей (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeiten oder Gasen mit Gasen, vorzugsweise zur Erzielung eines Stoffaustausches zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Frey Kurt). Пат. ФРГ 912809, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2270 (нем.)]

Массообмен осуществляется в каналах, имеющих о стороны входа газа на части длины или по всей длине некруглое сечение. Жидкость и (или) газ движется со скоростью, имеющей местное значение, соответствующее критерию Рейнольдса, большему его критич. величины. Жидкость движется в виде пленки по внутренним стенкам каналов противотоком к газу. Аппарат состоит из большого числа параллельно работающих трубок, имеющих трех-, четырех- или многоугольное сечение со срезанными или закругленными углами и волнистые стенки. Перед входными и позади выходного сечения трубок могут устанавливаться направляющ. устройства или дроссельные решетки. В. К.

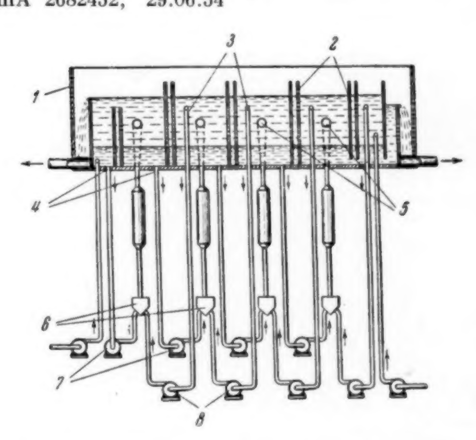
24602 П. Осветление кубовых остатков. Стрежинский (Clarification of distillery slop and the like. Strezynski George J.) [The De Laval Separator Co.]. Пат. США 2663718, 22.12.53

Процесс осветления кубовых остатков (КО), содержащих воду, масло и твердые в-ва, состоит из следующих операций: 1) нагревание КО; 2) предварительная грубая очистка КО от относительно крупных твердых частиц; 3) отжимание выделенных твердых частиц для извлечения из них масла; 4) центрифугирование предварительно очищ. КО в ряде сепараторов с получением трех различных продуктов — масляной эмульсии (наиболее легкий продукт), осветленной жидкости и шлама; часть шлама возвращается в сепараторы для увеличения степени извлечения масла. Ю. П.

24603 П. Абсорбция двуокиси углерода из газов. Портер, Эк (Absorption of carbon dioxide from gases containing the same. Porter Frank, Eck John C.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2649166, 18.08.53

Предложен процесс поглощения CO_2 из газов жидким полигликолевым эфиром. После абсорбции CO_2 р-р поступает в десорбер. Десорбция CO_2 осуществляется воздухом, продуваемым через р-р. После десорбции р-р снова подается на абсорбцию. Часть р-ра после десорбера выводится из цикла и направляется в испаритель, где из него удаляются водяные пары. После испарителя обезвоженный р-р присоединяется к основному р-ру, циркулирующему в системе. Кол-во р-ра, идущего в испаритель, регулируется таким образом, чтобы подаваемый на абсорбцию р-р содержал воды $\leqslant 5$ об.%. С. К.

24604 П. Экстракционный аппарат. Уэйнрайт (Extraction apparatus. Wainwright Lawrence) [United States of America as represented by thea United States Atomic Energy Commission]. США 2682452, 29.06.54



Предложен аппарат для непрерывной многоступенчатой противоточной экстракции. Исходный р-р и экстрагент должны иметь различные плотности и не

должны смешиваться друг с другом. Аппарат (см. рис.) представляет собой горизонтальный цилиндрич. резервуар *1* с поперечными перегородками *2*, которые делят его на ряд отсеков (О), число которых соответствует числу ступеней процесса. Каждый О имеет два отводных штуцера: верхний *3* — для отвода легкой фазы, нижний *4* — для отвода более тяжелой фазы; кроме того, каждый О имеет вводной штуцер *5* для питания, перед которым монтируется смеситель *6*. Жидкость из одного О в другой подается двумя насосами: насосом *7* для транспортировки тяжелой фазы и насосом *8* для транспортировки легкой фазы. О служат для расслоения фаз. В смеситель каждого из О подается легкая фаза из последующего О и тяжелая фаза из предыдущего О. Полученная смесь поступает через *5*, расположенные в середине каждого О, отстаивается и затем обе фазы отдельно перекачиваются в следующие ступени по принципу противотока. Л. Ю.

24605 П. Способ изготовления жидкостей для выращивания кристаллов с помощью ультразвука. Шмид, Еттер (Verfahren zur Herstellung von Keimflüssigkeiten mittels Ultraschall. Schmidt Gerhard, Jetter Albrecht). Пат. ФРГ 892739, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 893 (нем.)]

Твердые частицы, находящиеся в соприкосновении с жидкостью или вводимые в жидкость, диспергируются в ней при помощи звука или ультразвука. Примером применения указанного способа может служить процесс осаждения извести из известковых вод. З. М.

24606 П. Вакуумный питатель для порошков. Стерн, Тейлор (Vacuum powder feeder. Stirn Frank E., Taylor Arthur S.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2644617, 7.07.53

Патентуется питатель для равномерной подачи порошков с заданной скоростью, аналогичный по своему действию барабанному вакуумфильтру. На поверхности барабана имеется снабженное пористым дном корыто, в которое порошок поступает из бункера, имеющего приспособление для снятия излишков порошка. При вращении барабана порошок подвергается сначала действию вакуума для удерживания порошка в корыте, а затем давлению газа для удаления его из корыта. Регулирование скорости подачи порошка может быть осуществлено изменением размеров корыта или скорости вращения барабана, а также изменением расположения бункера и прикрепленного к нему приспособления для снятия излишков порошка с помощью микровинта. Ж. К.

24607 П. Печь для обработки материалов газами, вызывающими разрушение огнеупоров. Хартуик (Furnace for treating material with corrosive gas. Hartwick Elbert F.) [Aluminium Lab., Ltd]. Пат. США 2681943, 22.06.54

Печь состоит из 2 камер: нагревательной (НК) и обрабатывающей (ОК), которые сообщаются между собой. Материал поступает в НК сверху, где подвергается нагреву горячими газами, не вызывающими разрушение огнеупоров; нагретый материал из НК поступает в ОК, где подвергается действию рабочих газов, которые вводятся в нижнюю часть ОК и выводятся в верхней ее части, не проникая в НК. Б. С.

24608 П. Регенеративные процессы и аппараты для чередующегося нагревания и охлаждения газообразных веществ. Хаш (Regenerative processes and apparatus for endothermically and exothermically altering gaseous materials. Hasche R. L.). Англ. пат. 725327, 2.03.55 [Fuel Abstrs, 1955, **18**, № 2, 50 (англ.)]

При осуществлении экзотермич. р-ции в газовой фазе реагенты нагреваются на регенеративной массе перед поступлением их в зону р-ции; продукты р-ции выводятся через другой регенератор, нагревая его, а сами при этом охлаждаются. Требуемый температурный режим поддерживается путем периодич. переключений регенераторов. Ю. П.

24609 П. Процесс струйного смещения для химических реакций. Хардинг (Jet mixing process for chemical reactions. Harding Clarke T.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 504189, 6.07.54

Для отделения олефинов от парафинов путем абсорбции их серной к-той приготовляют смесь углеводородов с серной к-той, в которой они мало растворимы, и вдувают ее внутрь смесителя (I) через ряд форсунок, расположенных друг над другом в двух противоположных концах I. Встречные тонкие струи с большой скоростью сталкиваются в середине I и распыляются на мельчайшие капли, интенсивно перемешивающиеся, что ускоряет протекание р-ции, проходящей при повышающейся т-ре. Часть жидкости непрерывно удаляется из I для рециркуляции при смешении с исходной инжектируемой смесью. Ю. Р.

24610 П. Приспособление для подъема и транспортировки гранулированного материала. Суиндин (Means for raising and transporting granular material. Swindin N.). Англ. пат. 685537, 7.01.53 [Sugar Ind. Abstrs, 1953, **15**, № 2-3, 35 (англ.)]

Патентуется приспособление для удаления частиц активированного угля из резервуаров. Слой частиц угля через штуцер в нижней части резервуара заливается водой, подаваемой из водопроводной сети, или обратной водой, поступающей под некоторым давлением. Затем уголь вместе с водой удаляется из резервуара эрлифтом и поступает в отстойник или фильтр, откуда вода может быть возвращена в резервуар, а уголь направлен в сушилку. Эрлифт выполнен в виде трубы, в нижнюю часть которой через отверстия подается под давлением воздух из рубашки. Ж. К.

См. также: Процессы: гидродинамич. 22168, 22175, 24376; тепловые 23067, 23103, 24079; механич. 23071; массопередачи 21935, 24059. Реакционные аппараты 23363

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

24611. Измерительные приборы и регуляторы для химических заводов. Томпсон, Томас (Instruments and control gear for chemical plant. Thompson A., Thomas W. T.), Trans. Manchester Assoc. Engrs, 1952—53 (1954), 69—96 (англ.)

Популярный обзор основных методов и приборов, применяемых для автоматизации хим. произ-в. Я. Н.

24612. Современные направления в оснащении контрольно-измерительными приборами. Галлагер (Trends in modern instrumentation. Gallagher Glen G.), Petrol. Engr., 1954, **26**, № 8, C56—C61 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 55582.

24613. Пневматические контрольно-измерительные и регулирующие приборы с компенсацией сил. Берген (Pneumatischer Kraftvergleich in der Instrumentation. Bergen S. A.), Regelungstechnik, 1954, **2**, № 1, 3—10 (нем.)

Приводятся данные об использовании принципа компенсации сил и разработке на его основе пакетного пневматич. регулятора. Простейший компенсационный усилитель получается из системы сопло —

заслонка, если жестко связать заслонку с сильфоном выходного давления. Заслонка, при приложении к ней усилия, перемещается до тех пор, пока сила давления в сильфоне не скомпенсирует приложенную силу. При этом приложенное к заслонке усилие и выходное давление будут находиться в определенном отношении друг к другу. Недостатком этой системы является большой ход заслонки. Анализ зависимости выходного давления от положения заслонки показывает, что для уменьшения хода необходимо поддерживать постоянными перепад давления на сопле, перепад на дросселе и давление воздуха у сопла. Первое достигается включением между соплом и выходом пневмоусилителя со смещающей пружиной, второе и третье — включением регулятора потока вместо дросселя. Введение этих улучшений создает компенсационный усилитель почти с неподвижной заслонкой, что повышает срок службы, устраняет трение, люфты, износ и дает другие преимущества. Чтобы создать регулятор, необходимо сделать выходное давление, пропорциональное входному давлению, также пропорциональным интегралу (изодром) и дифференциалу (предварение) входного давления; и то и другое удобно осуществить в цепи обратной связи. Все указанные элементы компактно объединены в пакетном пневматич. регуляторе. Для целей контроля и возможности перехода на ручное управление применяют компактные панели управления. Сами регуляторы могут быть установлены в центральном контрольном помещении или на месте в процессе. В первом случае, возможном при больших постоянных времени процесса, в контрольное помещение идут две пневмолинии. Во втором — четыре, две — прежние и, кроме них линия управления запорным клапаном, отключающим регулирующий клапан от регулятора, и линия заданного значения. Эти соображения иллюстрируются в статье последовательными изменениями конструктивной схемы по мере выявления необходимых улучшений. Кроме того, кратко описаны приборы, построенные на принципе компенсации сил, для измерения давления, расхода, т-ры, уровня жидкости и плотности. В. Р.

24614. Насущные вопросы проектирования автоматизации производственных процессов в химической промышленности. Л е о н о в А. Л., Хим. пром-сть, 1955, № 5, 4—8

Критика организации проектирования автоматизации произ-в хим. пром-сти и требования, предъявляемые проектировщиками к н.-и. организациям и приборостроению. М. Л.

24615. Регулирование уровня. Ф л е м и н г (Level control. F l e m i n g A r t h u r E.), Instruments and Automat., 1955, 28, № 5, 809—815 (англ.)

Регулирование уровня поплавковым, буйковым и пьезометрич. способами. Схема косвенного регулирования с помощью вспомогательного клапана, регулирующего приток газа к мембране основного клапана. Л. П.

24616. Указывающий и регулирующий уровнемер нового вида. Т е й н е р (Neuartiges Füllgradanzeige- und Füllgradsteuerungsgerät. T h e i n e r), Bitum., Teere, Asph. Peche und verw. Stoffe, 1955, 6, № 5, 179 (нем.)

Прибор (П) состоит из небольшого электронного устройства (ЭУ), помещенного в отлитый под давлением Al-корпус, и чувствительного элемента (электрода), монтируемого в аппарате. ЭУ и электрод связаны ВЧ-кабелем. ЭУ воспринимает изменение емкости, вызываемое приближением наполняющего материала к электроду, и приводит в действие реле, связанное или с системой сигналов, или с наполняющим устройством. П предназначен для измерения и регулирования уровня жидкости, порошкообразного и кускового материала (руда, уголь, камень и пр.). С его помощью можно обнаруживать накопление сажи и золы в трубах паровых котлов. Конструкция электрода изменяется применительно к измеряемой среде. Монтаж электрода (горизонтально или вертикально) определяется требованиями к регулированию. П прост в сборке и монтаже и работает без обслуживания тысячи часов (исключая замену электронных ламп). М. Л.

24617. Дифманометры мембранные. Б р о й д о Н. Ф., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 27—29

24618. Дистанционный электромеханический счетчик для автоматических весов. П а п а н о в В. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 22—23

Описывается принцип действия и конструкция дистанционного электромеханич. счетчика кол-ва взвешиваний. М. Л.

24619. Средняя ошибка при упрощенном определении среднего расхода по частичным замерам. Ю н г (Der Mittelwertfehler bei der vereinfachten Bestimmung des mittleren Durchflusses aus vielen Einzelmessungen. J u n g R i c h a r d), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, 7, № 7, 300—302 (нем.)

При переменном перепаде давления на диафрагме, в частности при пульсирующем потоке, расход нужно определять как сумму частичных значений в равноотстоящие малые промежутки времени. Громоздкий подсчет можно упростить переходом к среднему значению перепада. Возникающая при этом относительная погрешность $F = G_m/\overline{G} - 1$, где отношение среднего значения расхода к сумме частичных расходов связано с погрешностью измерения мгновенного значения расхода ф-лой $G_m/\overline{G} = \sqrt{1 + f_g^2}$, откуда $F = f_g^2/2$. Выведена ф-ла зависимости между погрешностью, относительным изменением перепада и его продолжительностью. Из нее сделаны практич. выводы: ошибка определения расхода по среднему значению перепада составляет 1/8, 1/16 или 1/24 часть от среднеквадратичного изменения давления при соответственно скачкообразном, синусоидальном и линейном его изменении. Л. П.

24620. Производственные измерения расхода. Б е р н е т (Industrielle Durchflussmessungen. B e r n e t E.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1955, 35, № 2, 40—51; № 3, 63—71 (нем.)

Обзор. Методы измерения расхода жидкости, пара и газа в трубопроводах с помощью дроссельных органов, измерение расхода жидкости в открытых каналах и спец. случаи измерения расхода. Л. П.

24621. Расходомеры и измерители уровня жидкости. Я м а г у т и (流量計及び液面計. 山口市郎), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment Assoc., 1955, 13, № 4, 31—37 (япон.)

24622. Замечания к измерению расхода с помощью дроссельных устройств при малых числах Рейнольдса. Э й е н (Bemerkungen zur Durchflußmessung mit Drosselgeräten bei kleinen Reynolds-Zahlen. E u j e n E r n s t), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 11, 351—354 (нем.)

При измерении расхода с помощью дроссельных устройств в области значений критерия Re ниже критич. часто получаются неустойчивые результаты. На основании рассмотрения результатов опытов по измерению расхода при малых значениях Re сделано заключение о том, что критич. значение Re до сих пор точно не известно. На основании имеющихся эксперим. данных даются следующие рекомендации: 1. Если Re немного превышает 2320, около места входа жидкости необходимо устанавливать турбулизаторы потока.

2. Путем надлежащего выбора диаметра измерительного участка устанавливается такая область чисел Re, в пределах которой не может происходить изменения режима движения жидкости. Диаметр отверстия диафрагмы должен быть меньше 0,2 диаметра трубы D. 3. При измерении расхода в области ламинарного режима наряду со значением Re должна приниматься во внимание длина трубы от входа жидкости до дросселя x. Безразмерная величина $(x/D)/\mathrm{Re}$ определяет условия моделирования. Как видно из приводимых в работе данных, при $(x/D)/\mathrm{Re} \geqslant 0{,}065$ обеспечиваются устойчивые результаты измерений. В. К.

24623. Измерение расхода теплой воды методом испарения. Опферман (Warmwassermessung nach dem Verdunstungsprinzip. Opfermann Franz), Sanit. Technik, 1955, **20**, № 4, 157—160 (нем.)

Для учета расхода теплой воды разработаны спец. счетчики, которые учитывают кол-во тепла, передаваемого водой. В этих приборах посредством трубки Вентури ответвляется часть потока воды, которая направляется для обогрева испарительной камеры прибора. В этой камере находится спец. жидкость, которая испаряется в кол-ве, пропорциональном кол-ву тепла, переданного камере водой. Пары жидкости конденсируются в измерительной трубке, уровень в которой служит мерой кол-ва потребленного тепла. В приборах предусматривается устройство для компенсации «холостого хода» счетчика. Кол-во жидкости в счетчике рассчитано для эксплуатации его в течение года, после чего жидкость и измерительная трубка заменяются. Описаны конструкции трех таких счетчиков, выпускаемых различными фирмами для бытовых нужд (ванн, умывальников и моек), с условными диам. 0,5—0,75 дюйма. И. И.

24624. Дозировочный счетчик воды. Ратсман (Dosirungs-Wasserzähller. Rathsmann Erich), Strassen- und Tiefbau, 1955, **9**, № 7, 440—442 (нем.)

Описаны дозировочные водомеры в произ-ве бетона фирм «Бопп-Рейтер», «Гидрометр» (водомеры скоростного типа) и «Сименс-Гальске» (приборы поршневого типа). Приборы фирмы «Бопп Рейтер» снабжены счетчиком роликового типа с пятью цифрами, а также приспособлением для перестановки указателя шкалы на отметку, с которой начинается отсчет для очередной дозировки воды. Они предназначены для трубопроводов от 1 до 1,5 дюймов и расхода воды от 7 до 20 *м³/час*. Рабочее давление до 10 *кг/см²*. Точность показаний $\pm 2\%$. Установка дозировочных водомеров может быть произведена на бетономешалке при помощи гибких шлангов. Фирмы «Гидрометр» и «Сименс-Гальске» поставляют в комплекте водомера спец. соленоидные клапаны с дистанционным кнопочным управлением для удобства пуска и останова подачи воды в бетономешалке. К. Ш.

24625. Регулирование расхода жидкости. Шин (Instrumenting a chemical feed system. Sheen R. T.), Oil and Gas J., 1954, **52**, № 45, 106—109 (англ.)

Описывается система регулирования подачи насосом вспомогательной жидкости в основной поток с целью получения заданного pH р-ра. Сигнал регулирования подается от расходомера и от регулятора кислотности. Регулирование достигается при помощи реверсивного двигателя, изменяющего рабочий ход насоса. В. И.

24626. Методика измерения истинной температуры газового потока. Дмитрович А. Д., Сб. науч. работ н.-и. ин-та стройматериалов МПСМ БССР, Минск, Изд-во АН БССР, 1954, 60—78

Рассмотрена методика измерения т-ры газовой среды термопарами (Т). Получены ф-лы для определения величины погрешности измерения. Приведены экспе-рим. данные по степени черноты спая платино-платинородиевых и хромель-алюмелевых Т и по коэфф. теплоотдачи спая Т. Для повышения точности измерения рекомендуется применять платино-платинородиевые Т с полированным спаем или Т из неблагородных металлов с гальванич. покрытием спая слоем Ni, Au или Pt с последующей полировкой спая. Экранирование спаев и повышение скорости протока газа путем отсоса почти полностью уничтожают погрешность измерения. При измерении т-ры восстановительной среды следует защищать спай фарфоровыми или корундовыми наконечниками. Э. Н.

24627. Термометр сопротивления. Линевег, Фанфор (Schnell ansprechende Widerstandsthermometer für einen weiten Temperaturbereich. Lieneweg Fritz, Vanvor Herbert), Chem.-Ingr-Techn. 1955, **27**, № 5, 309—312 (нем.; рез. англ., франц.)

Термометр сопротивления в виде спирали из Pt-проволоки, заключенной в двухканальную трубку из глиноземистой массы (98% Al_2O_3) длиной 50 *мм*, диам. 1,5 *мм*. Трубка покрыта спец. глазурью. Верхний предел измерения 750°. До 420° градуировочная кривая точно совпадает с условиями DIN 43 760. От 420 до 550° максим. отклонение составляет 0,6°, что соответствует 0,2 *ом*. Выше 550° ошибка возрастает линейно с т-рой. По сравнению с другими термометрами этот тип обладает значительно меньшим запаздыванием. О. Т.

24628. Заменители платина - платинородиевой термопары. Хотта (白金-白金ロジウム熱電對の代用品. 堀田秀次), **金屬**, Киндзоку, Metals, 1955, **25**, № 6, 459—460 (япон.)

24629. О методах поверки показаний оптических пирометров. Гордов А. Н., Киренков И. И., Лапина Э. А., Измерит. техника, 1955, № 2, 46—49

Для обеспечения точности градуировки оптич. пирометров путем сравнения с эталонным источником предлагается применять спец. светофильтр (С). Система излучатель — фильтр должна обеспечивать распределение энергии излучения, близкое к распределению энергии в спектре черного тела. Подбор С может быть произведен по ф-ле: $\lambda \ln \tau_\lambda \varepsilon_c = \mathrm{const}$, где τ_λ — коэфф. пропускания С при длине волны λ, ε_c — цветовой коэфф. черноты излучения. Постоянная может быть выбрана произвольно, но следует стремиться к тому, чтобы С не слишком снижал яркость излучения. Для диапазона т-р 1400—2000° при применении лампы с вольфрамовой нитью рекомендуется С ПС-5 толщиной 5 *мм*. Для установок УПО-2 — фильтр ПС-9 толщиной 1 *мм*. О. Т.

24630. Усовершенствованный электрический компенсационный регулятор. Урбан (Zdokonalený elektrický kompensační regulátor. Urban Jiří), Chem. průmysl., 1954, **4**, № 12, 460—463 (чеш.)

Для регулирования т-ры в верхней части дистилляционных колонн применен регулятор, у которого термопара включена последовательно с контактным нуль-гальванометром в диагональ моста, питаемого стабилизированным напряжением постоянного тока. Заданное значение регулируемой т-ры устанавливается (в пределах 0—600°) изменением сопротивления плеч моста. Чувствительность регулятора $\pm 2°$. Е. С.

24631. Сравнительные измерения с помощью различных колориметров и фотометров. Поль (Vergleichsmessungen mit verschiedenen Kolorimetern und Photometern. Pohl Heinz), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 12, 401—405 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Выполнены сравнительные колориметрич. измерения ряда р-ров красителя (прочный красный) и окрашенных электролитов (соли Cu и Cr) с помощью 13 различных визуальных и фотоэлектрич. колориметров, фотометров и спектрофотометров (приборы Ланге, Цейсс, Лейтц, Кембридж и др.). Приведены результаты измерений колориметрами, работающими с селеновыми фотоэлементами по компенсационному методу и методу прямого отсчета. Относительная погрешность измерений зависит от стабильности источника освещения, выбора светофильтров, конц-ии в-ва; она различна у разных приборов и составляет от $\pm$ 0,15 до $\pm$20%. Л. Б.

24632. Измерение теплопроводности жидкостей. II. Методы измерения в цилиндрических, сферических слоях и с применением горячих нитей. Ридель (Die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten. II. Zylinder-, Kugel- und Hitzdrahtverfahren. Riedel L.), Arch. techn. Messen, 1955, № 228, Archivteil 15—18 (нем.)

Обзор методов, являющихся, по мнению автора, более совершенными, чем методы, основанные на измерениях теплопроводности в плоских слоях исследуемых жидкостей. Отрицательное влияние конвекции, имеющее место в установках с цилиндрич. и сферич. слоями, а также при использовании горячих нитей, рекомендуется исключить экстраполяцией к нулевому градиенту. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 52324. В. Б.

24633. Применение инфракрасных газоанализаторов недисперсионного типа для контроля процессов нефтеперегонки. Холлендер, Мартин, Скарстром (Application of infrared nondispersion analyzer refinery process streams. Hollander I., Martin G. A., Skarstrom C. W.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1377—1381 (англ.)

Описывается настройка недисперсионного ИК-газоанализатора с негативной фильтрацией для анализа изобутана в многокомпонентных смесях с другими углеводородами. Шкала прибора 0—10% изобутана при точности $\pm$ 2%. Настройка сводится к выбору длин измерительной (38 *мм*) и интерференционной (100 *мм*) кювет, состава и давления газа, заполняющего компенсационную, фильтровую и интерференционную кюветы. Разность энергий, определяющая сигнал, приходящийся на шкалу при выбранной фильтрации, составляет 2% от всей энергии в одном оптич. канале. Газ должен быть сухим и очищенным от твердых частиц, не превышающих даже 0,2 μ. Наличие малейших примесей сернистых соединений исключает возможность применения AgCl для окон кюветы. Прибор необходимо термостатировать при 65°. И. И.

24634. Инфракрасный газоанализатор для контроля бутаноотгонной колонны. Мартин, Томас (Infrared gas analyzer for butane splitter control. Martin R. L. Thomas B. W.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1393—1396 (англ.)

Для контроля потерь изобутана в трех бутаноотгонных колоннах установлен ИК-газоанализатор (Г) недисперсионного типа с негативной фильтрацией (Baird Associates, Process Controls Division). Г состоит из источника ИК-излучения, двух зеркал для разделения излучения на два канала, измерительной кюветы, фильтровой, компенсационной и интерференционной камер и двух болометров, воспринимающих излучение. Вторичный прибор — электронный мост — установлен на щите управления. Шкала прибора 0—20% изобутана при чувствительности к изопентану $^1/_5$ от чувствительности к изобутану. Изменение сопротивления болометра составляет 0,5 *ом* на всю шкалу. Пробы отбираются в жидком виде, испаряются в вертикальных испарителях и поступают в Г в виде паров. При помощи реле времени и электромагнитных клапанов Г обслуживает три колонны. Время анализа одной колонны 15 мин. Для автоматич. компенсации дрейфа нуля Г через прибор один раз в час пропускается эталонный газ. При этом перо регистратора прибора приводится к заданной точке. Эталонный газ находится в жидком виде в спец. сосуде, который нужно перезаряжать один раз в три недели. Для устранения возможности попадания жидкости в Г установлено электронное реле, которое отключает при помощи электромагнитного клапана подачу газа в прибор при попадании жидкости в газоподводящую линию. Г выполнен во взрывобезопасном исполнении для класса 1, группы Д, раздела 1. На входе в Г установлен предохранитель от повышения давления. Для эксплуатации прибора требуется 15 человеко-часов в месяц. Установка Г дала годовую экономию 10 000 долларов только за счет понижения потерь бутана, не считая уменьшения потребного числа лабор. анализов. Погрешность прибора при сравнении с лабор. спектроскопом не превышала 0,2—0,3% изобутана. И. И.

24635. Промышленные применения электронных моделей. Ховнус, Моррилл, Томлинсон. (Industrial uses of analog computers. Hovious R. L., Morrill C. D., Tomlinson N. P.), Instruments and Automat., 1955, **28**, № 4, 594—601 (англ.)

Исследование динамич. поведения любого устройства, ур-ния которого сложны или вовсе не известны, может производиться по его передаточной функции, которая получается экспериментально или вычисляется по известным передаточным функциям составляющих звеньев. Такое исследование делается с помощью электронных моделей, набираемых из основных элементов, выполняющих операции умножения, сложения, интегрирования и дифференцирования, а также элементов, воспроизводящих запаздывание, мертвую зону, гистерезис и т. п. Описывается принцип действия таких элементов, получаемых из усилителя постоянного тока с отрицательной обратной связью путем введения во входную цепь и в цепь обратной связи конденсаторов или сопротивлений. Приводятся примеры исследования на электронной модели причин неустойчивости и переходных процессов системы автоматич. регулирования т-ры, позиционной следящей системы и мотора постоянного тока. Перечисляются применения электронных моделей в авиации, механике, химии, экономике, военном и морском деле, электротехнике, нефтяной пром-сти и т. д. Во всех этих применениях речь идет об исследовании или разработке установок. В. Р.

24636. Рычажные передачи в приборах. Дейвис (Instrument linkages. Davis Wilfred), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1955, **7**, № 1, 1—9 (англ.)

Разбираются источники погрешностей рычажных передач в приборах, возникающие вследствие люфтов в шарнирах, вибрации и неправильно выбранной жесткости рычагов и плат. Применение пружин и противовесов может иногда уменьшить погрешность, однако рекомендуется конструировать прибор так, чтобы использовать упругость измерительного элемента. При помощи рычагов можно получать различного рода передаточные функции: линейную, квадратичную, синусоидальную, тангенциальную и другие, а также производить сложение, вычитание, умножение и деление двух величин. Приводятся примеры построения рычажных передач. И. И.

24637. Применение весов при составлении шихты. Таубман (Die Verwendung von Waagen bei der

Gemengebildung. Taubmann H.) Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 7, 387—392 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор весовых установок (ВУ) для приготовления шихты в различных произ-вах. ВУ классифицируются по роду работы на периодич. и непрерывные, а по способу транспортировки материала — на ВУ с горизонтальной и с вертикальной транспортировкой. Подробно описаны периодич. ВУ, а непрерывные ВУ описаны ранее (см. РЖХим, 1954, 16901). ВУ периодич. действия могут работать автоматически, полуавтоматически или при ручном управлении. При автоматич. управлении может быть достигнута точность приготовления смеси до ± 0,5%. При ВУ со световым указателем и тщательном ручном управлении можно получить точность смешения 0,05%. При полуавтоматич. управлении рецепт приготовления смеси определяется перфорированной карточкой, закладываемой в командный аппарат, автоматически сигнализирующий рабочему из какого бункера необходимо отбирать минерал и устанавливающий на световом циферблате весов отметку, до которой нужно вести заполнение вагонетки из данного бункера. После контроля правильности выполнения данной операции рабочему подается сигнал о необходимости производить заполнение материала из следующего бункера. ВУ с вертикальной транспортировкой материала работают лучше ВУ с горизонтальной транспортировкой. Для повышения точности ВУ часто применяют автоматич. уменьшение скорости заполнения весов (в 5 раз) при достижении 95% веса от заданного. Приведены примеры различного исполнения ВУ. И. И.

24638. Указатель смешения. Мюллер (Tauchsichel-Gemischanzeiger. Müller Rudolf), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 1, 53 (нем.)

Кратко описан двухстрелочный прибор для указания смешения двух потоков жидкостей или газов. См. также РЖХим, 1955, 32047. И. И.

24639. Автоматический самовращающийся пробоотборник. Юрашкевич Г. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 24—25

Автором статьи разработана новая конструкция пробоотборника, ротор которого вращается потоком проходящего через него материала. Габариты прибора 500 × 450 × 450 *мм*. Пропускная способность при работе на очищ. семенах подсолнечника 10 *т/час* и на арахисе и жмыхе 15 *т/ час*. Отборная проба составляет $^{1}/_{1568}$ часть семян, пропущенных через пробоотборник, и может регулироваться в некоторых пределах. Автоматич. отбор пробы через равные промежутки времени обеспечивает большую представительность пробы и результаты анализов, более близкие к истинному состоянию анализируемого продукта. М. Л.

24640. Усовершенствованный ламповый включатель с выдержкой времени для автоматического отбора дистиллата. Плшко (Zdokonalený elektrónkový časový spínač na automatický odber destilàtu. Plško Štefan), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 5, 310—316 (словац.; рез. русс., нем.)

Описано электронное реле, включающее электромагнитный клапан на линии отбора дистиллата из дистилляционных колонн. Реле обеспечивает высокую точность выдержки времени включения до ±0,3% при выдержке 935 сек. Е. С.

24641. Приборы в газораспределительных сетях. — (Instrumentation in gas distribution networks.—), Gas J., 1955, **283**, № 4805, 60—62 (англ.)

Описаны газораспределительные станции, контроль и управление которыми производится дистанционно с диспетчерского пункта. Приведена схема автоматич. контроля, регулирования, сигнализации и дистанционного управления крупной газораспределительной установкой. Щиты управления приняты с мнемонич. схемами сигнализации. Телемеханич. управление предусматривает передачу командных и сигнальных импульсов по одной телефонной линии. Рассмотрены технико-экономич. показатели работы газораспределительной станции. А. Л.

24642. Как работает полностью автоматизированный завод. Джи (How completely automatic plant works. Gee Harold W.), Gas Age, 1954, **114**, № 8, 66—67 (англ.)

Краткое описание системы автоматизации запуска, стабилизации, остановки и защиты небольшой газогенераторной станции, работающей на пропане в качестве топлива. Л. П.

24643. Автоматическое регулирование современного котла. Белломо (La regolazione automatica di una moderna caldaia. Bellomo Enzo), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 2, 53—60 (итал.)

Описаны схемы автоматич. регулирования подачи топлива, давления в топке, т-ры пара и отходящих газов, уровня воды в котле и работы мельниц. И. С.

24644. Пути автоматизации содовой промышленности и работы, проведенные ВИСП по автоматизации содовых заводов. Максюта В. И., В сб.: Автоматизация хим. пром-сти, М., Изд-во АН СССР, 1955, 56—81

Подробно освещаются основные технич. направления в автоматизации содового произ-ва на базе работ, проведенных Всес. н.-и. ин-том содовой пром-сти. Приведена характеристика технологич. процесса и схема материальных потоков произ-ва кальцинированной соды. Дан анализ параметров процесса и их взаимосвязи. Указан подход к решению задачи комплексной автоматизации произ-ва с выделением ведущего параметра системы регулирования. Описаны схемы автоматизации технологич. процесса отделений карбонизации, дистилляции, кальцинации, цеха известково-обжигательных печей содового з-да. Приведены данные о принятой аппаратуре контроля и автоматич. регулирования как серийного произ-ва, так и разработанной опытным произв-вом ВИСП'а. А. Л.

24645. Автоматическое регулирование подачи флотационного колчедана в печи. Андреев А. Ф., Костромитин Л. А., Хим. пром-сть, 1955, № 5, 41—42

Описывается схема действия и приводятся результаты промышленных испытаний установки автоматич. регулирования подачи колчедана в печь в зависимости от изменения конц-ии SO_2, проведенных УНИХИМ совместно с Кировоградским хим. з-дом. Отбираемый непосредственно у выхода из печи газ через пеношамотный (или диатомитовый) фильтр, полностью очищающий газ от огарковой пыли при неизменном сопротивлении 10—20 *мм* вод. ст., и электрофильтр, необходимый для очистки от тумана H_2SO_4, поступает в электрич. газоанализатор, соединенный с самопишущим гальванометром и электронным регулятором типа ЭРМ-47. Регулятор включает исполнительный механизм, переставляющий нож тарельчатого питателя. Для улучшения динамики регулирования в схему включен электротермич. изодром. М. Л.

24646. Автоматическое регулирование установок для сжигания серы в SO_2. Бальдассини (Regolazione automatica dei bruciatori di zolfo per la produzione di SO_2. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 2, 63 (итал.)

Описана система регулирования процесса сжигания S в SO_2, имеющая целью не допустить образования SO_3

или сублимации S. Система состоит из трех регуляторов: 1-й — останавливает элеватор, подающий S в колодец, где происходит ее расплавление, когда уровень S в колодце дойдет до максим. термометра. 2-й — регулирует т-ру расплавленной S путем изменения подачи пара в колодец. 3-й — регулирует уровень жидкой S в камере горения, действует на клапан подачи расплавленной S из колодца в камеру. И. С.

24647. **Основные направления работы в области автоматизации производства серной кислоты контактным способом.** **Шумиловский Н. Н.** В сб.: Автоматизация хим. пром-сти, М., Изд-во АН СССР, 1955, 5—11

Обзор состояния н.-и. работ по автоматизации произ-ва серной к-ты контактным способом и основных направлений дальнейшей работы в этой области. В частности освещена разработка Ин-том автоматики и телемеханики АН СССР схем автоматизации контактных аппаратов и сушильноабсорбционного отделения сернокислотного з-да, а также произ-в серной к-ты из конц. сернистого ангидрида, получаемого из отходящих газов ТЭЦ и из сероводородного газа на коксохимич. и других з-дах. Указаны организационные мероприятия по координации деятельности н.-и. ин-тов, проектных организаций и предприятий сернокислотной пром-сти для быстрого и успешного внедрения автоматизации. А. Л.

24648. **К вопросу автоматизации процессов производства серной кислоты контактным методом.** **Амелин А. Г.** В сб.: Автоматизация хим. пром-сти, М., Изд-во АН СССР, 1955, 25—31

Рассмотрена частичная и полная автоматизация произ-ва серной к-ты контактным методом. Приведены типовые схемы технологич. процесса произ-ва серной к-ты на колчеданном сырье и условия для автоматизации важнейших узлов процесса. Даны рекомендации по автоматич. регулированию печного отделения — объема перерабатываемого газа и конц-ии сернистого ангидрида в нем с помощью регулятора расхода газа и регулятора конц-ии SO_2. Приведены решения по автоматике механич. печей и печей пылевидного обжига. На основе разработки и испытаний автоматизированных контактных аппаратов даны рекомендации по автоматизации сушильно-абсорбционного отделения, заключающиеся в применении регуляторов конц-ии к-ты в сушильных башнях и абсорберах, регуляторов уровня к-ты в сборниках с автоматич. откачкой к-ты на склад. Приводятся описания схем полной автоматизации произ-ва серной к-ты контактным методом при работе на различных видах сырья: на 100%-ном SO_2, уловленном из дымовых газов ТЭЦ; произ-ва серной к-ты из природной S; из сероводородного газа. Подчеркивается возможность осуществления сернокислотных заводов-автоматов на базе применения серийной аппаратуры автоматики. А. Л.

24649. **Производственный тепловой контроль.** **Войдих** (Wärmetechnische Betriebskontrolle. Woidich Gustav), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 8, 375—381 (нем.; рез. англ., франц.)

Повышение рентабельности сахарных з-дов неразрывно связано с установлением контроля за энергетич. хозяйством. Этот контроль включает измерения т-ры, давления, расхода воды и пара, анализ газов, контроль состава воды и т. д. Указанные мероприятия привели к снижению расхода угля с 2,98 *кг* на 1 центнер свеклы в сезон 1951/52 г. до 1,67 *кг/ц* в сезон 1954/55 г. О. Т.

24650. **Контрольно-измерительные приборы и автоматика в целлюлозно-бумажном производстве.** **Гранат С. С.,** Бум. про-сть, 1953, № 12, 16—21

Кратко описаны принципиальная схема контроля и автоматич. регулирования в варочном отделении и регенерации SO_2, а также некоторые применяемые приборы. См. РЖХим, 1954,16869. И. И.

24651 П. **Аппарат для анализа газов.** **Челле** (Luftartsanalyseringsapparat. Källe Karl Torsten). Дат. пат. 79240, 9.05.55

Газоанализатор манометрич. типа непрерывного действия отличается тем, что анализируемая газовая смесь засасывается струйным насосом, смешивается с жидкостью, поглощающей анализируемый компонент, а непоглощенная газовая смесь отводится шестеренным насосом, забирающим постоянный объем смеси в единицу времени. Давление газовой смеси перед шестеренным насосом, измеряемое манометром, зависит от кол-ва поглощенного анализируемого компонента и является мерой его конц-ии. И. С.

24652 П. **Жидкостной контактный термометр с переключателем.** **Зимановский, Юххейм** (Schaltbares Flüssigkeits-Kontaktthermometer. Simanowski Walter, Juchheim Max), Пат. ГФР 925616, 24.03.55 [Glastechn. Ber., 1955, 28, № 4, P17 (нем.)]

Патентуется контактный жидкостной термометр, который имеет много непередвижных проволочных контактов, установленных на разные т-ры срабатывания и соединенных с ручным переключателем. О. Т.

24653 П. **Прибор для сравнения влагосодержания двух газов.** **Алландер** (Apparatus for comparative indication of the moisture contents in two gaseous mediums. Allander Claes Gustaf) [A. B. Svenska Flaktfabriken]. Пат. США 2637199, 5.05.53

Прибор для определения разности влагосодержания двух газов отличается тем, что оба газа нагреваются до определенной т-ры, превышающей точку росы этих газов, после чего т-ра этих газов уравнивается в спец. теплообменнике и фиксируется разность т-р мокрых термометров, омываемых этими газами. И. И.

24654 П. **Прибор для анализа топочных газов.** **Андерсон** (Furnace atmosphere indicator. Anderson Edward P. [Charles Engelhard, Incorporated.]. Пат. США 2639610, 26.05.53

Прибор для анализа топочных газов методом сравнения исследуемого газа и воздуха. Газ и воздух засасываются в измерительные камеры прибора одним насосом. Электронагреватели камер являются плечами мостовой схемы, посредством которой и определяется степень окисления или восстановления атмосферы топочных газов. Измерительные камеры укреплены в приборе посредством сильфонов, что позволяет легко сменять эти камеры. И. И.

24655 П. **Титровальная система.** **Шин** (Titration system. Sheen Robert T.) [Milton Roy Co., Chestnut Hill, Pa.]. Пат. США 2672405, 16.03.54

Устройство для титрования состоит из двух насосов, приводимых в действие от общего двигателя. Один насос подает основную жидкость из бака, а другой — титрующий реактив из другого бака. 2-й насос связан с двигателем через регулируемую передачу, которая устанавливается автоматически так, чтобы чувствительный элемент, установленный в смесителе для обеих жидкостей, указывал конечную точку титрования. И. И.

См. также: Контроль состава 23074, 24344. Контроль общетехнических параметров 24283

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

24656. Сравнительная токсичность углеводородов, применяемых в качестве летучих растворителей. Ремон (Toxicité comparée des hydrocarbures utilisés comme solvants volatils. Raymond Victor), Trav. et sécur. 1955, **7**, № 5, 180—182 (франц.)

Перечислены факторы, определяющие вредное действие летучих р-рителей. Дано определение разной степени токсичностей по Матрюшо и Леману. Сопоставлены по своему вредному действию трихлорэтилен, перхлорэтилен, CCl_4 и C_6H_6 90. К факторам, определяющим степень хронич. отравлений и профессиональных заболеваний, кроме специфич. активности и конц-ии вредных паров в воздухе, относятся продолжительность воздействия и способность кумуляции. Максим. допустимые конц-ии (в об. %): перхлорэтилена 0,02, трихлорэтилена 0,01—0,02, CCl_4 0,005 и C_6H_6 0,0035—0,005. Из сопоставления реальных токсичностей следует, что перхлорэтилен в 2 раза безвреднее трихлорэтилена, в 5 раз — C_6H_6 90 и в 16 раз — CCl_4. Следует запретить применение CCl_4 в качестве р-рителя, а C_6H_6 пользоваться в исключительных случаях. С. Я.

24657. О профилактике профессиональных заболеваний кожи, вызванных действием масел и смазок. Чернелевский (O zapobieganiu zawodowym schorzeniom skóry wywołanym działaniem olejów i smarów. Czernielewski A.), Med. pracy, 1954, **5**, № 2, 145—148 (польск.; рез. русс., англ.)

Промышленные масла наиболее часто вызывают дерматиты типа угреватости. Степень поражения кожи зависит от продолжительности контакта, поэтому особенно важным является возможно полная очистка кожи. Полноту очистки и удаления масел удобно проверять по флуоресценции после облучения УФ-лучами (лампа Вуда). Разные сорта масел и смазок отличаются друг от друга степенью и цветом флуоресценции. Хорошо защищает кожу от действия масел паста состава (в %): мыло порошкообразное 50, опилки 42, бура 2 и пирофосфат Na 6 или «carbowax» 14,5, мыло 5, спирт изопропиловый 4 и вода 76,5. Рекомендуются также сульфированные спирты. Библ. 12 назв. С. Я.

24658. Профессиональные кожные заболевания в гальванических цехах и их предупреждение. Коль (Berufliche Hautekzeme im Galvanisierbetrieb und deren Verhütung. Kohl Wilfried), Metalloberfläche, 1953, **5**, № 1, 1—2 (нем.)

24659. К вопросу о токсичности теплоизоляционного пластика на основе формальдегида и мочевины. Андреев В. В., Соколова Т. И., Фармакология и токсикология, 1953, **16**, № 4, 45—47

При хим. и биологич. исследованиях продуктов сжигания теплоизоляционного пластика на основе формальдегида и мочевины обнаружено образование HCN, которое начинается при т-ре $> 250°$. Поэтому необходимо учитывать токсичность теплоизоляционного пластика при высоких т-рах. И. Л.

24660. Предупреждение свинцовых отравлений. Изучение роли контакта. Лекок, Ле-Ле (Au sujet de la prévention du saturnisme. Étude de la réalité du contact. Lecocq J., Le Lay J.), Arch. malad. proffes., 1955, **16**, № 4, 378—380 (франц.)

Изучено токсич. действие высокодисперсной пыли Pb и его сплавов при их контактном действии (через кожу рук). Смывы производились 5%-ной CH_3COOH; содержание Pb определялось молибдатным методом. При работе со сплавами Cu-Pb и Cu-Sn-Sb-Pb даже при 75% Pb и при очень высоком загрязнении кожи рук (до 70 *мг* за 8 час. работы) токсич. действие пыли не наблюдается. При том же содержании Pb при работах со смесями, напр. Sn и Pb, даже при низких т-рах появляются признаки Pb-отравления. С. Я.

24661. Санитарно-гигиенические условия труда при добыче озокерита в Узбекистане. Симонович Т. Д., За соц. здравоохр. Узбекистана, 1955, № 4, 19—22

Произведено обследование состояния здоровья рабочих, занятых на экстракции озокерита. Выделяющиеся предельные, непредельные и ароматич. углеводороды действуют на организм, вызывая головокружение, общую слабость, разрыхление и кровоточение десен, дистрофию миокарда. Установлено, что на экстракционном з-де конц-ия углеводородов достигает 10—16 *мг/л*, что значительно превышает предельно допустимую конц-ию (0,3 *мг/л*). Предлагаются мероприятия по оздоровлению труда. И. Л.

24662. Силикотический медиастинит. Мауджери (La mediastinite silicotica. Maugeri S.), Folia med., 1953, **36**, № 3, 136—143 (итал., рез. франц.)

При некоторых случаях силикоза наблюдаются явления, указывающие на значительные повреждения средостения. С. Я.

24663. О влиянии на организм производственной пыли смешанного состава. Демиденко Н. М. (Cu privire la influenţa prafului industrial de compoziţie mixta asupra organismului. Demidenko N. M.), An. Rom.-Sov. Ser. igiena şi organiz. sanit., 1955, Ser. 3a, **9**, № 3, 30—34 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 22967.

24664. Усовершенствование мероприятий по безопасности в газовой промышленности. Олт (The development of safety measures in the East Midland Gas Board area. Ault D. W.), Gas Times, 1955, **84**, № 855, 261—262, 264 (англ.)

Разработаны инструкции по безопасности и приведены примеры их применения в соответствующих условиях. Б. Т.

24665. Одежда для защиты от теплового излучения. Слейд (Clothing for protection against radiant heat. Slade I. M.), Research, 1955, **8**, № 5, 179—182 (англ.)

Разобраны меры защиты от высокой т-ры рабочих металлургич. и стекольной пром-сти. Описаны улучшения отражающей тепло одежды на основе хлопка, шерсти и асбеста, покрытых алюминиевой фольгой или краской, или с применением металлич. сеток. В. Ш.

24666. Защитная одежда для рабочих горячих цехов, охлаждаемая воздухом. Лерш (Ochranný oblek to horkých provozu, chlazený vzduchem. Leršˇ Jiří), Hutník (Praha), 1955, **5**, № 4, 118 (чеш.)

Двухслойная одежда состоит из комбинезона с капюшоном и плексигласовым окошком для лица. Внутренняя сторона этого комбинезона состоит из воздухопроницаемой ткани, а наружная — из менее проницаемой, между которыми пропускается воздух, поступающий по трубкам от компрессора, и который выходит из концов рукавов и штанин. Одежда весит 7 *кг*, она не стесняет движения и хорошо защищает в самых тяжелых условиях работы (очистка котлов электростанций при 127° и очень большой запыленности мелкой золой). З. Б.

24667. Промышленные и непромышленные атмосферные загрязнения в больших городах. Флорантен (Les pollutions atmosphériques, industrielles et autres dans la vie des grandes cités. (Conférence faite à la Réunion mensuelle de l' A. G. H. T. M. du

19 janvier 1955, en la Salle du Syndicat des Fondeurs de France). Florentin Daniel), Techn. sanit. et municip., 1955, 50, № 4, 85—93 (франц.)

Очистка городского воздуха от пылей, дымов и вредных газов должна идти как по линии устранения их источников, так и по линии применения санитарно-технич. мероприятий, напр. для улавливания SO_2. В задачи Комиссии по охране воздуха Парижа входят, кроме исследования газов, аэрозолей, пыли и дыма, также определения радиоактивных в-в. С. Я.

24668. Уменьшение вредных газовыделений при эксплуатации битумной установки. Пранулис М. Ф. Тр. Всес. н.-и. ин-та по техн. безопас. М-ва нефт. пром-сти СССР, 1955, № 8, 34—41

Основным источником газовыделений по данным изучения является вытяжная труба окислительных кубов, перерабатывающих гудрон с примесью 20—30% мазута. В 1 час в трубу выбрасывается ~ 2500 *м*³ паров и газов (при 15° и 760 *мм* рт. ст.), в том числе (в *м*³): сухого газа 1860, паров H_2O 600, паров солярового дистиллата 40. В конденсационной системе улавливается 78,5% солярового дистиллата, в вытяжной трубе 10,5%, выбрасывается в атмосферу 11%. Воздух рабочих мест загрязняется парами и газами из приемника солярового дистиллата (т-ра 170—175°). Повышенные газовыделения объясняются добавкой к гудрону значительного кол-ва мазута. Для оздоровления условий труда рекомендуются снижение т-ры паров и газов, поступающих в вытяжную трубу, с 112 до 50°, повышение отбора солярового масла в подогревательных кубах, герметизация аппаратуры и другие мероприятия. В. С.

24669. Защита людей и машин от пыли. Часть II. Неммерс (Protecting men and machines from dust. Part II. Nemmers Robert J.), Compressed Air Mag., 1954, 59, № 10, 280—284 (англ.)

Воздушно-очистительные аппараты разделяются на несколько групп. Защитные агрегаты для воздушных компрессоров и двигателей внутреннего сгорания предназначены для очистки обычных загрязнений при перемещении больших объемов воздуха. Эффективность их достигает 50—99 вес. %. Холщевые фильтры с эффективностью до 99,9% применяются для улавливания тяжелой пыли. Фильтры из спрессованного стекловолокна, целлюлозо-асбестовой бумаги, смолопропитанной шерстяной ткани или из слоев гравия используются для конечной очистки воздуха и имеют эффективность до 100%. Индивидуальные фильтры предназначены для персональной защиты от высоких конц-ий пыли. Электрич. преципитаторы используются в коммунальных хозяйствах, металлургич. и хим. з-дах для улавливания летучей золы, дымов и кислых загрязнений с эффективностью 96 и даже 99 вес. %. Камеры осаждения с простейшей формой аппарата применяются для очистки воздуха от высоких конц-ий пыли. Воздушные промыватели, влажные фильтры, орошаемые жидкостью колонны, центробежные сепараторы, известные иногда как инерционные центробежные скрубберы газоочистки, и пр. изготовляются в зависимости от специфич. целей. Приведены иллюстрации и описания устройств. Часть I см. РЖХим, 1955, 54226. Б. Т.

24670. Отбор проб жидкостным пылемером. Спурный (Kontrolní odebírání současných a soumístných vzorků kapalinovým prachoměrem (impingerem). Spurný Květoslav), Pracovní lékař., 1954, 6, № 3, 159—161 (чеш.; рез. русс., англ.)

Через 3 или более близко расположенные пробирки с этиловым или изопропиловым спиртом (15 *мл*) в каждой одновременно протягивается определенный объем воздуха со скоростью 2—3 *л/мин*. Подсчет задержанной в пробирках пыли ведется микроскопич. методом в камере Бюркера. Способ оправдал себя на произ-ве. И. С.

24671. Определение загрязнения воздуха. Денисон (How to predict air pollution. Denison P. J.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 3, 105—106, 108 (англ.)

Приводятся ф-лы Саттона, Бозанкета и Лаури для расчета загрязнений (З) от единичного источника, выпадающих на поверхность земли. Ф-лы связывают кол-во выбрасываемых З с высотой выброса, скоростью ветра, вертикальной диффузией пыли, турбулентностью воздушных потоков и др. З земной поверхности в общем уменьшается с увеличением высоты выброса и с уменьшением турбулентности. Большое значение имеют метеорологич. факторы, топография местности, время года, дня. Для определения З употребляются бумажные фильтры с последующим их фотометрированием, интегратор дневного УФ-излучения, на которое влияет запыленность воздуха, и др. SO_2 в атмосфере определяется при помощи перекиси Pb (образуется сульфат Pb) или путем продувания воздуха через слабый р-р H_2O_2 (образуется H_2SO_4). Увеличение кислотности р-ра служит показателем степени З SO_2. И. С.

24672. О предупреждении взрывов в химических лабораториях. Хань Цзу-кан (**實驗室中爆炸的預防. 韓組康**), **化學世界**, Хуасюэ щицзе, 1954, 9, № 6, 234—235 (кит.)

Пределы воспламенения смеси паров диметилового эфира с воздухом составляют 16,5—38,5%. При конц-ии 1 *г/л* эфира смесь может взорваться самопроизвольно. Эфир этот в 2,6 раза тяжелее воздуха, может загореться от открытого пламени. При длительном хранении на открытом воздухе и, особенно на свету, легко образуются перекисные соединения: $[CH_3CH = O_2]_n$, $CH_3CH(OH)OOCH(OH)CH_3$. При перегонке безводн. эфира перекисные соединения, имеющие более высокую т-ру кипения, остаются в виде маслообразной жидкости. При нагревании до 100° происходит сильный взрыв, при этом тонкие осколки стекла на расстоянии нескольких метров пробивают стенки толстых стеклянных сосудов. Во избежание образования перекисей при хранении добавляют α- и β-нафтол, *n*-$C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_5NHC_6H_5$ в кол-ве 5%, а также активированный уголь и активированный Al_2O_3. Советуют добавлять воду. При работе с эфиром следует остерегаться применения окислителей. Перегонку эфира не следует доводить до конца. Наличие перекисей можно определить иодистым калием. Перекиси разлагают подкисленным 2 н. $FeSO_4$. Очистить эфир от примесей можно добавлением твердого NaOH. Другие эфиры и ненасыщ. углеводороды также образуют перекисные соединения, которые имеют более высокие т-ры кипения, чем исходные продукты, и могут взрываться большей частью в конце перегонки. Взрывоопасны смеси окислителей с органич. в-вами и порошками некоторых металлов. $HClO_4$ при конц-ии > 80% взрывается самопроизвольно. $HClO_4$ (66—70%) взрывоопасна при наличии органич. в-в. При изменении цвета к-ты ее следует разбавить водой. $HClO_4$, проникая в древесину, со временем образует легко загорающиеся в-ва. Поэтому в лабораториях, где работают с $HClO_4$, по возможности не должно быть деревянных полов, столов и вытяжной аппаратуры. $Mg(ClO_4)_2$, применяемый в качестве осушителя, не следует смешивать с сильными к-тами или органич. в-вами. Нельзя смешивать с органич. в-вами NH_4NO_3. Неустойчива крепкая муравьиная к-та. При стоянии аммиачного р-ра солей Ag образуется взрывоопасный осадок. Опасен аммиак в смеси с Hg. Взрывоопасна пыль горючего в-ва (напр. угольная пыль) при конц-ии ее в воздухе 20 *мл/л*. М. Б.

24673. Взрыв ацетилнитрата. Кёниг (Acetylnitrat-explosion. König W.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 5, 157 (нем.)
Описан несчастный случай вызванный взрывом перегнанного ацетилнитрата при его подготовке к повторной дистилляции. Указывается, что многократно перегнанный ацетилнитрат, уже не содержащий стабилизатора, является в высшей степени опасным в-вом. Опасность обращения с ацетилнитратом повышается с увеличением продолжительности хранения в результате происходящего при этом автокатализа. Высказывается предположение, что в данном случае взрыв последовал вследствие нагревания ацетилнитрата от руки исследователя и сотрясения при переноске. М. Ф.

24674. Безопасность резервуаров, находящихся под давлением. Скорер (The safety of pressure vessels. Scorer Sydney D.) Industr. Chemist, 1955, **31**, № 362, 135—137 (англ.)
Рассмотрены меры предосторожности и обеспечения безопасности реакторов и резервуаров, работающих под внутренним или внешним давлением: периодич. проверка толщины (путем просверливания или калибрирования) и общего состояния стенок у цилиндрич. и сферич. резервуаров; проверка состояния болтов у завинчиваемых дверок (недопустимо использование меньшего чем предписано кол-ва болтов, так как в этом случае они быстрее изнашиваются); недопустимость повышения давления выше нормы. Наиболее эффективен метод проверки посредством гидростатич. давления. Сроки проверки бывают различными, смотря по материалу резервуара. З. Б.

24675. Опыты с безопасными фланцами. Распространение пламени через неплотности во фланцах. Браун (Maximum experimental safe gaps. A note on the emission of flame through flange gaps. Brown T. J. A.), Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1954, № G/T299, 2 (англ.)
Указано основное различие в применяемых в США и Англии методах испытания огнестойкости и безопасности аппаратуры, труб и арматуры. Определены величины допускаемой неплотности во фланцах. Статья снабжена рисунком и таблицей величин неплотностей во фланцах. Ю. С.

24676 К. Техника безопасности на нефтеперерабатывающих заводах [Учеб. пособие для подготовки и повышения квалификации рабочих нефтегазоперерабатывающих заводов]. Одинцов А. Б. М. Гостоптехиздат, 1955, 150 стр., илл., 4 руб.

24677 К. Гигиена труда рабочего молочной промышленности. Артемьев А. В., М., Медгиз, 1955, 64 стр., илл., 70 коп.

См. также: Отравления 22742, 22862, 22971: 8383Бх, 8384Бх. Методы борьбы с запыленностью 24565, 24585., Пожары и взрывы 24589, 24590

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

B

E

F

G

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *А. И. Рунова*

Подписано к печати 12/V 1956 г. Формат бумаги 84×108[1]/[16] Бум. л. 15[1]/[8] Печ. л. 50,84
Уч.-изд. 87,5 Тираж 4.800 Зак. 146 Т-05302

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 р. 50 к.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА

на ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

на 2-е полугодие 1956 года

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Количество номеров в полугодие	Полугодовая подписная цена
Автоматика и телемеханика	6	54
Акустический журнал	2	18
Астрономический журнал	3	45
Биофизика	4	36
Биохимия	3	45
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	6	48
Вестник древней истории	2	48
Вопросы языкознания	3	36
Геохимия	4	36
Доклады Академии наук СССР (без папок)	18	180
Доклады Академии наук СССР (с 3 папками коленкоровыми с тиснением)	18	192
Журнал аналитической химии	3	36
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	3	45
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	3	22.50
Журнал неорганической химии	6	135
Журнал общей биологии	3	22.50
Журнал общей химии	6	135
Журнал прикладной химии	6	90
Журнал технической физики	6	112.50
Журнал физической химии	6	135
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	108
Записки Всесоюзного минералогического общества	2	24
Зоологический журнал	6	90
Известия Всесоюзного географического общества	3	27
Исторический архив	3	45
Коллоидный журнал	3	36
Кристаллография	3	36
Математический сборник	6	72
Микробиология	3	36
Оптика и спектроскопия	6	72
Почвоведение	6	72
Приборы и техника эксперимента	3	36
Прикладная математика и механика	3	36

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Количество номеров в полугодие	Полугодовая подписная цена
Природа	6	42
Радиотехника и электроника	6	72
Советская этнография	2	36
Советское востоковедение	3	36
Советское государство и право	4	60
Теория вероятностей и ее применение	2	22.50
Успехи современной биологии	3	24
Успехи химии	6	48
Физика металлов и металловедение	3	45
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	6	54
Физиология растений	3	27
Энтомологическое обозрение	2	36
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР:		
Отделение литературы и языка	3	27
Отделение технических наук	6	90
Отделение химических наук	6	63
Серия биологическая	3	36
Серия географическая	3	45
Серия геологическая	6	72
Серия геофизическая	6	72
Серия математическая	3	40.50
Серия физическая	6	72
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ, серии:		
Астрономия и геодезия	6	45.60
Биология	12	270
География	6	120
Математика	6	54
Механика	6	45.60
Физика	6	120
Химия	12	270
Биологическая химия	12	54
Автоматика. Радиотехника. Электроника. Электротехника	6	120
Геология	6	108
Машиностроение	12	192
Металлургия	6	102

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, ПОЧТАЛЬОНАМИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ «СОЮЗПЕЧАТИ» НА ФАБРИКАХ И ЗАВОДАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ И УЧРЕЖДЕНИЯХ.

ПОДПИСКА ТАКЖЕ ПРИНИМАЕТСЯ МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА» И КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА»: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 23.